

УДК 621.315.592

## Модификация атомной и электронной структуры поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ на границе с растворами электролитов

### Обзор

© М.В. Лебедев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mleb@triat.ioffe.ru

Поступил в Редакцию 5 марта 2020 г.

В окончательной редакции 9 марта 2020 г.

Принят к публикации 9 марта 2020 г.

Обобщены экспериментальные и теоретические результаты последних лет по модификации атомной и электронной структуры поверхности различных полупроводников  $A^{III}B^V$  растворами электролитов. Выявлена взаимосвязь между химическими реакциями, протекающими на границах полупроводник/электролит, процессами переноса заряда между полупроводником и раствором, а также сопутствующими изменениями атомной и электронной структуры поверхности полупроводника. Показаны примеры модификации электронных характеристик и свойств полупроводниковых приборов и наноструктур при взаимодействии с растворами электролитов.

**Ключевые слова:** полупроводниковые соединения  $A^{III}B^V$ , поверхность, модификация поверхности, пассивация, электронная структура, граница полупроводник/электролит.

DOI: 10.21883/FTP.2020.07.49502.9390

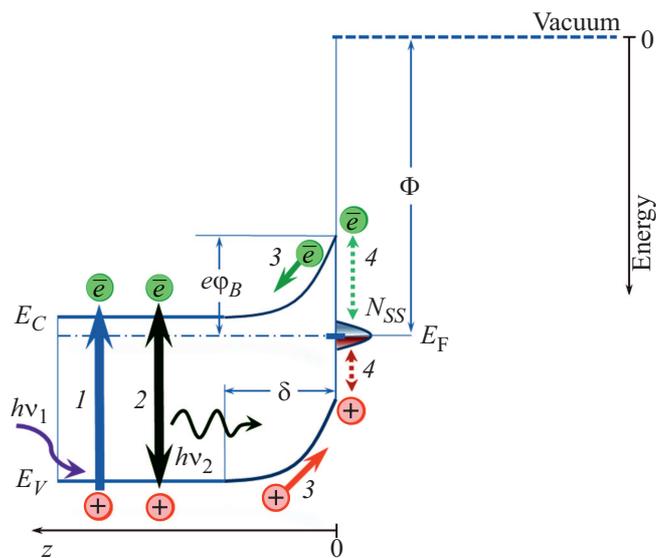
## 1. Введение

Современную электронику невозможно представить себе без полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ . Обычно в качестве полупроводников  $A^{III}B^V$  подразумевают бинарные кристаллы соединений атомов III (Al, Ga, In) и V групп (P, As, Sb) со структурой сфалерита (цинковой обманки) и их твердые растворы, ширина запрещенной зоны которых при комнатной температуре может изменяться от 0.17 эВ (InSb) до 2.45 эВ (AlP). Несмотря на то что азот также относится к V группе, бинарные нитриды атомов III группы (AlN, GaN, InN) имеют более сложную кристаллическую структуру со множеством политипов и, как правило, выделяются в особый подкласс полупроводниковых материалов.

Первое сообщение о синтезе бинарного соединения  $A^{III}B^V$  (InP) появилось в 1910 г. [1]. Позднее были синтезированы другие полупроводники  $A^{III}B^V$  и экспериментально показано, что они имеют кристаллическую структуру цинковой обманки [2]. Открытие полупроводниковых свойств соединений  $A^{III}B^V$  было сделано в первой половине 50-х годов прошлого века практически одновременно в ФТИ АН СССР (Ленинград) [3] и в Исследовательском центре фирмы Siemens (ФРГ) [4]. Активное же использование полупроводников  $A^{III}B^V$  началось в 60-х годах после наблюдения стимулированного излучения в GaAs [5], а также создания гетеропереходов на основе контактов полупроводников с различной шириной запрещенной зоны, что открыло новые возможности для конструирования полупроводниковых приборов. Подробно история развития исследований полупроводников  $A^{III}B^V$  рассматривается в ряде обзоров [6–8].

Основной тенденцией современной микро- и оптоэлектроники является уменьшение размеров полупроводниковых приборов. С одной стороны, это связано с уменьшением размеров транзисторов. Так, согласно закону Мура (Moore's law), количество транзисторов на единицу площади интегральной схемы удваивается каждые 2–3 года. Соответственно каждый год экспоненциально уменьшаются размеры элементов транзисторов [9]. С другой стороны, уменьшение толщин эпитаксиальных слоев в гетероструктурах до размеров, сопоставимых с постоянной решетки кристалла, дало возможность реализовать квантово-размерные эффекты, позволившие существенно повысить эффективность полупроводниковых лазеров, а также значительно ускорить транспорт носителей заряда в полупроводниковых структурах, что открыло новые возможности для создания сверхбыстродействующих микроэлектронных устройств [7]. Зонная структура и электронные характеристики таких квантово-размерных структур определяются уже не столько свойствами самих составляющих материалов, но в существенной степени толщинами слоев структуры.

В настоящее время многие полупроводниковые приборы выполнены на основе наноструктур с размерами активных областей порядка десятков нанометров [10–13]. В таких структурах свойства поверхностей и интерфейсов становятся определяющими. Более того, сам интерфейс часто становится устройством [14]. Фундаментальные свойства поверхностей и интерфейсов возникают вследствие нарушения симметрии объемного материала, что приводит к появлению поверхностных/интерфейсных состояний (ПС/ИС). Электронные



**Рис. 1.** Схематическое изображение энергетической диаграммы поверхности полупроводника и электронных процессов.  $E_C$  и  $E_V$  — края зоны проводимости и валентной зоны;  $E_F$  — уровень Ферми,  $N_{SS}$  — плотность поверхностных состояний;  $\delta$  — ширина обедненной области. 1 — генерация электронно-дырочной пары под действием падающего света с энергией фотона  $h\nu_1$ ; 2 — рекомбинация электронно-дырочной пары с испусканием фотона с энергией  $h\nu_2 < h\nu_1$ ; 3 — дрейф электронов и дырок в поле приповерхностного изгиба зон; 4 — поверхностная безызлучательная рекомбинация.

свойства поверхностей определяются главным образом химической природой поверхностных атомов и их взаимным расположением. В качестве технологически важных электронных свойств поверхности обычно рассматриваются работа выхода  $\Phi$  (положение уровня Ферми относительно уровня вакуума), величина приповерхностного изгиба зон  $e\phi_B$  (положение уровня Ферми относительно краев зон полупроводника на поверхности) и плотность ПС  $N_{SS}$  в запрещенной зоне полупроводника (рис. 1). На практике только на идеальных поверхностях  $A^{III}B^V(110)$ , приготовленных посредством скалывания кристалла в условиях сверхвысокого вакуума, состояния в запрещенной зоне полупроводника отсутствуют [15]. На других же поверхностях полупроводников  $A^{III}B^V$ , даже выращенных с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и свободных от посторонних атомов, наблюдается высокая плотность ПС в запрещенной зоне, приводящая к закреплению (пиннингу) уровня Ферми и, как следствие, к высокой скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации и приповерхностному изгибу зон [16–19]. Реконструкция поверхности, а также адсорбция чужеродных атомов или молекул включают взаимодействие электронных оболочек и перестройку химических связей, что также приводит к изменению плотности ПС и соответственно к дальнейшему изменению электронной структуры поверхности. Выявление взаимосвязей между поверхностными химическими процессами и модификацией электронной структуры полу-

проводника — это фундаментальная проблема науки о поверхности. Прежде всего это важно для электронной и химической пассивации полупроводниковых поверхностей и интерфейсов с целью повышения эффективности различных полупроводниковых приборов [20–22]. Кроме того, понимание механизмов модификации электронной структуры позволяет решать и обратную задачу: преобразование такого события, как формирование/разрыв химической связи, в электронный или оптический сигнал для последующего детектирования [23].

Наиболее простым методом модификации является нанесение препятствующего окислению защитного покрытия непосредственно после выращивания полупроводниковой структуры. В качестве такого покрытия может служить, например, слой аморфного мышьяка, наносимого на поверхности GaAs или InAs непосредственно после выращивания в процессе МПЭ [17,18]. Тем не менее в большинстве случаев нельзя избежать контакта поверхности полупроводника с воздухом. Даже при кратковременной выдержке на воздухе на поверхности полупроводника  $A^{III}B^V$  образуется аморфный слой естественного окисла толщиной несколько нанометров [24,25]. На несовершенной и разупорядоченной границе полупроводник/оксид возникает огромное количество ПС, отрицательно сказывающихся на характеристиках полупроводниковых приборов. Поэтому любая технология модификации свойств поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  должна включать стадии удаления слоя окисла и формирования покрытия, препятствующего последующему окислению поверхности полупроводника.

Для очистки поверхности от слоя естественного окисла можно применять ионное распыление, а также различные методы „сухого“ травления. Однако, как правило, данные методы приводят к существенному разупорядочиванию поверхности и к появлению большого количества дефектов, а в случае твердых растворов также к значительному изменению состава и, как следствие, объемных свойств полупроводника [26,27]. В этой связи активно разрабатываются методы химического травления, не приводящие к формированию дефектов на поверхности. Для удаления слоя естественного окисла подходят практически любые кислота или щелочь, которые не взаимодействуют с неокисленным полупроводником.

Следует отметить, что химическое травление слоя естественного окисла не приводит, как правило, к существенной модификации электронных свойств поверхности, хотя такая модификация часто оказывается необходимой для работы наноразмерных приборных структур. Поэтому защита поверхности полупроводника и модификация ее электронной структуры являются отдельными задачами современной полупроводниковой технологии.

Несмотря на наличие целого ряда обзорных статей, посвященных приборам на основе полупроводников  $A^{III}B^V$  (например, [10,12,13,21,28,29]), проблема химической модификации электронных свойств поверхности рассматривается только вскользь. С другой стороны,

имеющиеся обзоры [23,30,31], посвященные модификации электронных свойств поверхностей полупроводников  $A^{III}B^V$ , были опубликованы сравнительно давно и соответственно не отражают в полной мере текущее состояние исследований данной проблемы. Развитие современных методов анализа поверхности, прежде всего рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с возбуждением синхротронным излучением, открыло новые возможности для исследования химических и электронных поверхностных процессов на атомарном уровне.

В данном обзоре обобщены экспериментальные и теоретические результаты последних лет с целью получения систематических выводов о механизмах модификации свойств поверхности и изменения электронной структуры различных полупроводников  $A^{III}B^V$  на границе с растворами электролитов. Показана взаимосвязь между химическими реакциями, протекающими на границах полупроводник/электролит, процессами переноса заряда между полупроводником и раствором, а также сопутствующими изменениями атомной и электронной структуры поверхности полупроводника. Кроме того, показаны примеры модификации электронных характеристик и свойств полупроводниковых приборов и наноструктур при взаимодействии с растворами электролитов.

## 2. Структура и свойства поверхностей бинарных полупроводников $A^{III}B^V$ , покрытых слоем естественного окисла

### 2.1. Химический состав и электронная структура слоев собственных оксидов на поверхности бинарных полупроводников $A^{III}B^V$

Арсенид галлия (GaAs) — важнейший полупроводниковый материал, широко использующийся в микро- и оптоэлектронике. Среди соединений  $A^{III}B^V$  этот материал является наиболее исследованным из-за высокой подвижности электронов, сравнительно широкой запрещенной зоны (1.42 эВ при комнатной температуре), высокой радиационной стойкости, а также возможности формировать непрерывные ряды твердых растворов с другими соединениями  $A^{III}B^V$ , что позволяет создавать многослойные гетероструктуры. Атомная структура чистых поверхностей GaAs(100) с различной реконструкцией подробно рассмотрена, например, в обзорах [32,33]. При этом уровень Ферми (рис. 1) на всех атомарно-чистых реконструированных поверхностях GaAs(100) располагается вблизи середины запрещенной зоны полупроводника [17,19], в то время как работа выхода GaAs(100) варьируется приблизительно на 0.5–0.6 эВ в зависимости от реконструкции и соотношения Ga/As на поверхности [17,34].

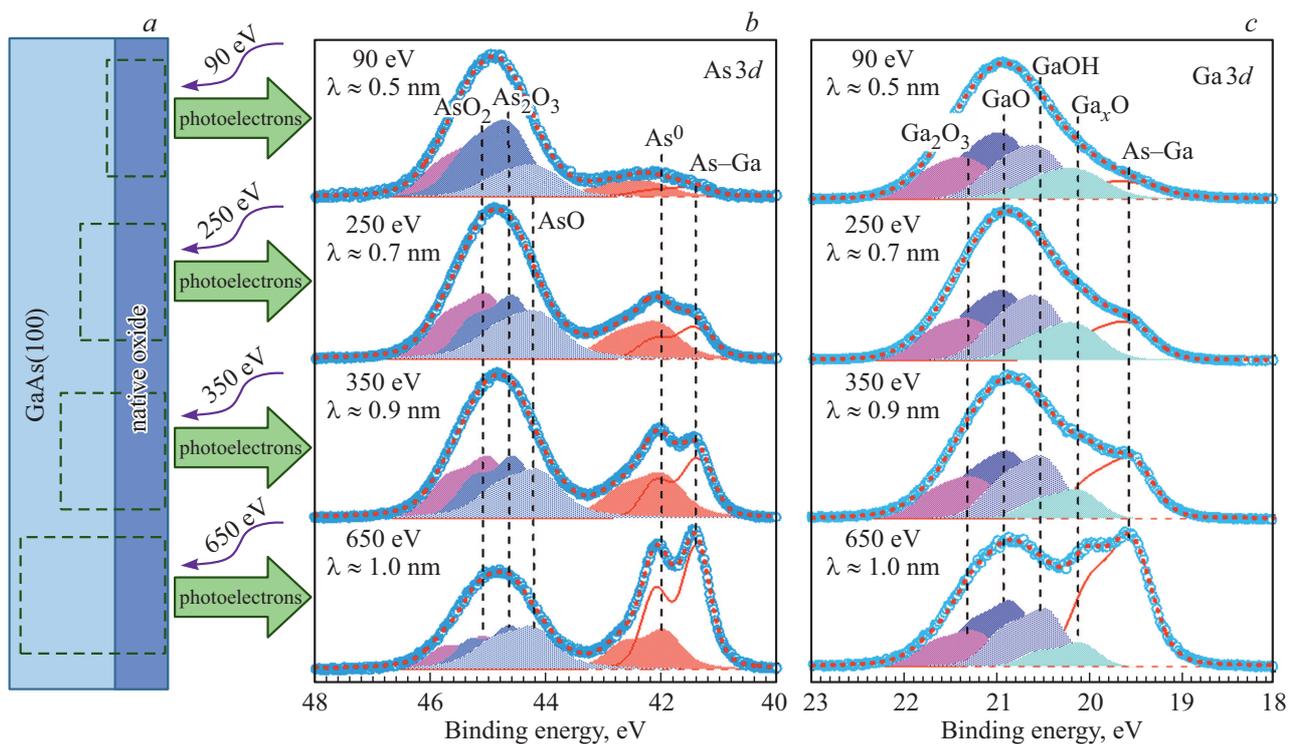
Поверхность арсенида галлия химически нестабильна: даже при кратковременном контакте с воздухом в течение нескольких минут поверхность окисляется и на

ней формируется аморфный слой (рис. 2, а), состоящий из смеси различных оксидов галлия и мышьяка, причем состав этого слоя может изменяться по толщине [35]. После контакта с воздухом в течение одной недели толщина слоя естественного окисла достигает 1 нм и при дальнейшей выдержке на воздухе она продолжает увеличиваться, но уже не так быстро [25]. Типичные спектры основных уровней As 3d и Ga 3d покрытой слоем естественного окисла поверхности GaAs(100), измеренные на линии U49-2 синхротрона BESSY II (Берлин) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием различных энергий возбуждения, представлены на рис. 2, б и с соответственно. Использование различных энергий синхротронного излучения позволяет исследовать распределение различных химических связей и соединений по глубине образца, поскольку длина свободного пробега фотоэлектронов без неупругого рассеяния ( $\lambda$ ) и соответственно глубина анализируемой области зависят от кинетической энергии фотоэлектронов [36].

Для анализа состава слоя собственного окисла эти спектры можно разложить на составляющие с помощью функций Фойхта (Voight), представляющих собой свертки функций Гаусса и Лоренца. Спектры дублетного остова уровня As 3d после вычитания фонового сигнала можно разложить на пять дублетных компонент с энергией спин-орбитального расщепления 0.7 эВ и соотношением интенсивностей пиков 1.56. Помимо основной компоненты с энергией связи  $\sim 41.4$  эВ, обусловленной фотоэмиссией (ФЭ) с участием связей As–Ga в решетке объемного кристалла GaAs, можно выделить четыре компоненты, сдвинутые от основной в сторону больших энергий связи соответственно на 0.55–0.75, 2.6–2.8, 3.1–3.2 и 3.6 эВ (рис. 2, б). Компонента с химическим сдвигом 0.55–0.75 эВ может быть отождествлена с элементарным мышьяком  $As^0$  [37], формирование которого обычно связывается с химической нестабильностью оксидов мышьяка на границе с GaAs [24]. Возможная химическая реакция может выглядеть следующим образом:



Компонента, сдвинутая от объемной на 3.1–3.2 эВ, может быть сопоставлена с трехвалентными оксидами,  $As^{3+}$ , такими как  $As_2O_3$ , компонента с химическим сдвигом в пределах 2.6–2.8 эВ может быть связана с оксидами мышьяка с более низкой валентностью,  $As^{2+}$  (например,  $AsO$ ), а компонента, сдвинутая от объемной компоненты As–Ga на 3.6 эВ, может быть обусловлена состоянием мышьяка с более высокой степенью окисления,  $As^{4+}$  (например  $AsO_2$ ) [38]. Следует отметить, что состав слоя окисла на поверхности GaAs(100) будет зависеть от режима окисления и в ряде случаев слой окисла на поверхности арсенида галлия может содержать компоненты с большим химическим сдвигом (4.5–5.0 эВ), обусловленные оксидом мышьяка со степенью окисления  $As^{5+}$  ( $As_2O_5$ ) или тройным оксидом  $GaAsO_4$  [35,38,39].



**Рис. 2.** Схематическое изображение покрытой слоем естественного окисла поверхности GaAs(100) (a), а также спектры остовных уровней As 3d (b) и Ga 3d (c) этой поверхности, измеренные с помощью различных энергий возбуждения естественного окисла поверхности GaAs(100).  $\lambda$  — значения длины свободного пробега фотоэлектронов в GaAs без неупругого рассеяния для различных энергий возбуждающего синхротронного излучения. a — штриховыми линиями схематически показаны анализируемые области кристалла при возбуждении синхротронным излучением с различной энергией.

Спектры дублетного остовного уровня Ga 3d после вычитания фонового сигнала можно разложить на пять дублетных компонент с энергией спин-орбитального расщепления 0.45 эВ и соотношением интенсивностей пиков 1.56. Помимо основной компоненты с энергией связи  $\sim 19.5$  эВ, обусловленной ФЭ с участием связей Ga–As объемного кристалла, можно выделить четыре дополнительных компоненты, сдвинутые относительно основной в сторону больших энергий связи на 0.55, 0.9–1.0, 1.3 и 1.7 эВ (рис. 2, c). Компонента с химическим сдвигом 0.9–1.0 эВ обусловлена одновалентным субоксидом галлия Ga<sub>2</sub>O [38] либо гидроксидом галлия GaOH [40]. Компонента, сдвинутая относительно объемной на 1.7 эВ, может быть связана с трехвалентным оксидом галлия Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [38,40]. Компонента с химическим сдвигом 1.3 эВ также может быть интерпретирована как трехвалентный оксид галлия с Ga<sup>3+</sup> [35] либо как двухвалентный оксид GaO [39], в то время как компонента с химическим сдвигом 0.55 эВ обусловлена низшими субоксидами Ga<sub>x</sub>O с  $x \geq 2$  [39,41].

Следует отметить, что реальная структура оксидов на поверхности GaAs более сложная, чем просто смесь отдельных оксидов галлия и мышьяка разной валентности. В частности, весьма вероятно существование сложных тройных оксидов типа GaAsO<sub>y</sub> [35,38]. Из спектров видно, что слой естественного окисла на поверхности GaAs(100) является гомогенным: атомы

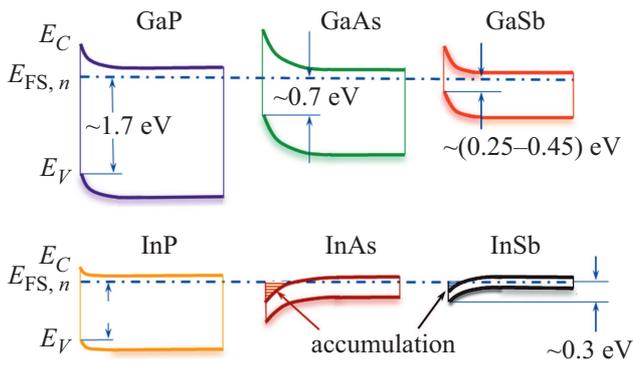
мышьяка и галлия с различной степенью окисления распределены практически равномерно по толщине слоя оксидов (рис. 2, b, c).

Толщину слоя естественного окисла на исследованной поверхности GaAs(100) (рис. 2, a) можно оценить как 1.5 нм, что примерно соответствует глубине анализируемой области фотоэлектронов As 3d и Ga 3d, возбуждаемых синхротронным излучением с энергией 90 эВ. Толщина слоя естественного окисла  $d$  оценивалась по формуле [42]

$$d = \lambda \ln((I_S/I_B) + 1), \quad (2)$$

где  $I_S$  — суммарная интенсивность компонент оксидов в спектре остовного уровня Ga 3d, а  $I_B$  — интенсивность объемной компоненты Ga–As в спектре остовного уровня Ga 3d. Значения длины свободного пробега  $\lambda$  для фотоэлектронов с различной кинетической энергией в GaAs определялись по формуле TPP-2M Танумы, Пауэла и Пенна [36,43,44].

Уже на начальном этапе окисления атомарно-чистой реконструированной поверхности GaAs(100), еще до образования слоя оксидов (рис. 2, a), происходит формирование различных дефектов на поверхности за счет смещения поверхностных атомов галлия и мышьяка [45–47]. В частности, атомы мышьяка могут встраиваться в вакансии галлия, в результате чего формируются двухуровневые доноры с энергиями уровней 0.5 и 0.75 эВ



**Рис. 3.** Положение уровня Ферми ( $E_{FS,n}$ ) на покрытой слоем естественного окисла поверхности (100) различных полупроводников  $A^{III}B^V$   $n$ -типа проводимости относительно краев зоны проводимости ( $E_C$ ) и валентной зоны ( $E_V$ ) полупроводника, определенное с помощью РФЭС (ссылки см. в тексте).

выше края валентной зоны [48]. С другой стороны, атомы галлия, встроенные в вакансии мышьяка, а также одиночные поверхностные атомы мышьяка являются акцепторными состояниями, способными захватывать и удерживать электроны на поверхности полупроводника [46,47,49]. Соответственно уже при адсорбции 0.02–0.03 монослоя кислорода на упорядоченной поверхности GaAs(100)- $c(2 \times 8)/(2 \times 4)$  происходит закрепление уровня Ферми в середине запрещенной зоны полупроводника [46,47].

Трехвалентные оксиды галлия и мышьяка, элементарный мышьяк и дефекты упаковки также являются глубокими примесными центрами, закрепляющими (пиннирующими) уровень Ферми вблизи середины запрещенной зоны [46,50,51]. Такими же примесными центрами могут являться и изломы ступеней на поверхности, сформировавшиеся в процессе МПЭ [19]. В то же время субоксид галлия Ga<sub>2</sub>O может при определенных условиях удалять ПС из запрещенной зоны GaAs [46,47,51].

Таким образом, покрытые слоем естественного окисла поверхности арсенида галлия характеризуются высокой плотностью ПС в запрещенной зоне ( $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) [52], приводящей к закреплению уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны (рис. 3) и соответственно к высокой скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации,  $\sim (10^6 - 10^7) \text{ см/с}$  [53–55].

Слой естественного окисла на поверхности других соединений галлия с атомами V группы (GaP и GaSb) может включать в себя те же оксиды галлия [56–58], что и слой естественного окисла на поверхности GaAs. Кроме того, в слое естественного окисла на поверхности GaP содержится фосфат галлия GaPO<sub>4</sub> [27,59,60], а в слое естественного окисла на поверхности GaSb оксиды галлия могут входить в состав комплексных оксидов, например, Ga(SbO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> или GaSbO<sub>4</sub> [58]. В спектрах ФЭ фосфора поверхности GaP также присутствуют компоненты, обусловленные фосфатами и фосфитами [56,57,60]. В спектрах ФЭ сурьмы на покрытой слоем

естественного окисла поверхности GaSb можно выделить компоненты, сдвинутые относительно объемной компоненты Sb–Ga в сторону больших энергий связи на 2.2, 2.7 и 3.2 эВ [58], которые можно отождествить соответственно с комплексным оксидом GaSbO<sub>4</sub> [58], а также с 3- и 5-валентными оксидами сурьмы Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [61]. В ряде случаев слой естественного окисла может содержать также и элементарную сурьму, компонента которой в спектрах остовных уровней сурьмы сдвинута примерно на 0.2–0.4 эВ, относительно объемной компоненты Sb–Ga [62]. Наличие элементарной сурьмы на поверхности может приводить к появлению дополнительных каналов проводимости и, как следствие, к возрастанию паразитных токов утечки [63,64], а также к закреплению (пиннингу) уровня Ферми на границе антимионида галлия с диэлектриком [65].

Толщина слоя естественного окисла на поверхности GaP(100) обычно находится в диапазоне 1.6–2.1 нм [57,66–68]. В то же время поверхность антимионида галлия химически существенно активнее поверхностей GaAs и GaP: уже через сутки контакта с воздухом толщина слоя естественного окисла может превышать 3 нм [25].

Уровень Ферми на покрытой слоем естественного окисла поверхности  $n$ -GaP(100) находится на расстоянии  $\sim 1.7$  эВ (рис. 3) от края валентной зоны [56], что соответствует значению приповерхностного изгиба зон (рис. 1)  $e\phi_B \approx 0.55$  эВ. На покрытой слоем естественного окисла поверхности  $p$ -GaP(100) зоны изогнуты вниз, а приповерхностный изгиб зон составляет обычно 0.4–0.5 эВ [57,60].

Уровень Ферми на покрытой слоем естественного окисла поверхности GaSb(100) расположен вблизи середины запрещенной зоны полупроводника [58,69–71] (рис. 3), в то время как плотность ПС в запрещенной зоне может достигать значений  $\sim (0.5 - 2.0) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$  [65,72], а скорость поверхностной безызлучательной рекомбинации  $\sim 8 \cdot 10^4 \text{ см/с}$  [72], что несколько меньше типичной скорости поверхностной рекомбинации на покрытой слоем окисла поверхности GaAs(100).

Слой естественного окисла на поверхностях полупроводников  $\text{In}B^V$  содержит, как правило, те же оксиды атомов V группы, что и слой окисла на поверхности соответствующего полупроводника  $\text{Ga}B^V$ . В частности, структура слоя естественного окисла на поверхности InAs(100) похожа на структуру слоя естественного окисла на поверхности GaAs(100) (рис. 2).

Как и в спектре ФЭ слоя естественного окисла на поверхности GaAs(100) (рис. 2, b), в спектре остовного уровня As 3d InAs имеются компонента As<sup>0</sup> (химический сдвиг 0.55 эВ), обусловленная элементарным мышьяком, компонента AsO (химический сдвиг 2.75 эВ) и доминирующая компонента As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (химический сдвиг 3.25 эВ). Кроме того, имеется компонента с большим химическим сдвигом ( $\sim 4.5$  эВ), которую можно отождествить с тройным оксидом типа InAsO<sub>4</sub> [35], хотя

часть этой компоненты можно связать и с оксидом мышьяка  $As_2O_5$ . Следует отметить, что в отличие от естественного окисла на поверхности GaAs(100) содержание элементарного мышьяка в слое естественного окисла на поверхности InAs(100) обычно сравнительно невелико.

Для анализа методом РФЭС химических связей индия может использоваться дублет In 3d с энергией связи компоненты In 3d<sub>5/2</sub> ~ 444.4 эВ. Тем не менее при исследованиях с использованием синхротронного излучения предпочтение часто отдается дублетному уровню In 4d с энергией связи ~ 17 эВ, так как при изменении энергии возбуждения кинетическая энергия фотоэлектронов изменяется, что позволяет варьировать в широких пределах длину их свободного пробега  $\lambda$  и соответственно глубину анализируемой области. Так, например, при изменении энергии возбуждения в диапазоне 75–1400 эВ (линия UE56/2 PGM1 синхротрона BESSY II) глубина анализируемой области InAs для спектра In 4d будет варьироваться в пределах ~ 1.4–9.5 нм, тогда как при измерении спектра In 3d на аналогичной установке глубина анализируемой области не будет превышать 6.5 нм [36,43,44]. С другой стороны, фотоэлектроны уровня In 4d имеют близкую кинетическую энергию с фотоэлектронами уровня As 3d, что облегчает количественный анализ химического состава приповерхностной области InAs методом РФЭС.

В спектрах основных уровней индия покрытой слоем естественного окисла поверхности InAs, как правило, выделяют четыре компоненты. Помимо основной компоненты, обусловленной ФЭ с участием объемных связей In–As, имеются три компоненты с химическими сдвигами 0.5, 0.9–1.0 и 1.35 эВ. Компонента с химическим сдвигом ~ 0.5 эВ связана с одновалентным оксидом индия  $In_2O$  [73,74]. Компонента с химическим сдвигом 0.9–1.0 эВ может быть сопоставлена с трехвалентным оксидом  $In_2O_3$  [28,73], в то время как компонента с химическим сдвигом 1.35 эВ скорее всего обусловлена комплексным оксидом  $InAsO_4$  [28,35].

Толщина слоя естественного окисла на поверхности InAs(100) обычно несколько меньше, чем толщина слоя естественного окисла на поверхности GaAs(100).

Даже на чистых реконструированных поверхностях InAs(100) и InAs(111) присутствуют донорные состояния, закрепляющие уровень Ферми на расстоянии 0.1–0.2 эВ выше дна зоны проводимости полупроводника [75–78]. В результате на поверхности InAs наблюдается аккумуляционный слой (рис. 3). При формировании слоя естественного окисла на поверхности InAs(100) уровень Ферми может сдвигаться еще дальше в зону проводимости.

Еще одним полупроводником A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, на поверхности которого может присутствовать аккумуляционный слой, является InSb (рис. 3). Так, например, на чистой реконструированной поверхности InSb(111)B-(2 × 2), выращенной методом МПЭ, уровень Ферми располагается на расстоянии 0.25 эВ от края валентной зоны (что соответствует расстоянию ~ 0.08 эВ от края

зоны проводимости) [75]. С другой стороны, чистые поверхности InSb(100) и InSb(111)B, приготовленные посредством очистки атомарным водородом, характеризуются небольшим обедненным слоем (уровень Ферми располагается в запрещенной зоне полупроводника на расстоянии приблизительно 0.12 эВ от края валентной зоны) [79].

Как и в случае InAs(100), на покрытой слоем естественного окисла поверхности InSb(100) уровень Ферми смещается вглубь зоны проводимости полупроводника [80] (рис. 3). При этом в состав слоя естественного окисла входят оксиды сурьмы  $Sb_2O_3$  и  $Sb_2O_5$  [61,80], как и в случае окисла на поверхности GaSb(100), а также оксиды индия  $In_2O$ ,  $In_2O_3$  и, возможно,  $InSbO_4$  [61,80], аналогично слою окисла на поверхности InAs(100).

В отличие от InAs и InSb, уровень Ферми на поверхности InP находится в запрещенной зоне полупроводника. Так, на выращенных методом МПЭ чистых реконструированных поверхностях *n*- и *p*-InP(100)-(2 × 4) уровень Ферми располагается соответственно на расстояниях ~ 0.95 и ~ 0.75 эВ от края валентной зоны полупроводника [19]. При формировании на поверхности InP(100) слоя естественного окисла положение уровня Ферми практически не меняется. В частности, на покрытой слоем окисла поверхности *p*-InP(100) уровень Ферми располагается вблизи середины запрещенной зоны полупроводника [81,82]. На покрытой слоем окисла поверхности *n*-InP(100) может наблюдаться небольшой изгиб зон, ~ (0.3–0.4) эВ [83,84], что соответствует положению уровня Ферми на чистой реконструированной поверхности [19], хотя в ряде работ изгиб зон практически отсутствовал (уровень Ферми был закреплен вблизи края зоны проводимости) [85] (рис. 3). Слой естественного окисла на поверхности InP(100) содержит оксиды  $In_2O$ , а также фосфаты,  $InPO_4$ , и гидрофосфаты,  $In_x(HPO_4)_y$ , индия [82,83,86].

Свойства как чистых, так и покрытых собственными оксидами поверхностей бинарных полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> (AlP, AlAs, AlSb) практически не исследованы. В первую очередь это связано с тем, что на воздухе AlP и AlAs быстро разлагаются с образованием фосфина или арсина соответственно. Как правило, слои бинарных полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> используются в гетероструктурах в качестве широкозонных барьеров, а поверх них выращивается защитный буферный слой менее химически активного полупроводника (например, GaAs). На поверхности же содержащих алюминий твердых растворов, наряду с уже рассмотренными оксидами атомов III и V групп присутствует оксид алюминия [87–89].

Итак, при контакте с воздухом поверхности полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> покрываются сравнительно толстым аморфным слоем естественного окисла, толщина которого может достигать нескольких нанометров. Этот слой окисла состоит из различных оксидов атомов III и V групп. Поверхностные дефекты, такие как вакансии, дефекты упаковки [46,90], изломы ступеней [19], оборванные и реконструированные связи [50], формируют

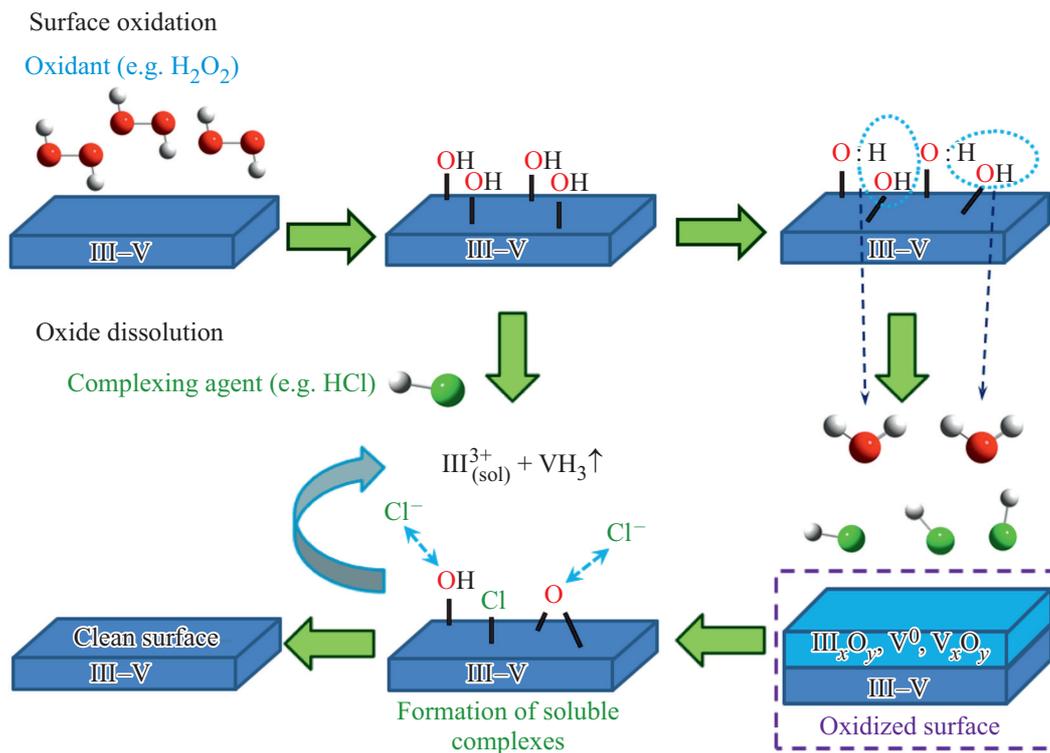


Рис. 4. Механизм травления полупроводника  $A^{III}B^V$  в растворе.

глубокие энергетические уровни, способные захватывать электроны и дырки из объема полупроводника, в результате чего формируется приповерхностный изгиб зон (рис. 1). Высокая плотность ПС в запрещенной зоне приводит к высокой скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации, отрицательно сказывающейся на характеристиках полупроводниковых приборов. Наличие слоя естественного окисла приводит к появлению дополнительных поверхностных дефектов, а в случае узкозонных полупроводников (InAs и InSb) может приводить и к перезакреплению уровня Ферми на поверхности полупроводника. Таким образом, для модификации электронных свойств поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  необходимо снизить плотность ПС в запрещенной зоне, для чего необходимо удалить слой естественного окисла с поверхности, а также нейтрализовать состояния, обусловленные точечными дефектами поверхности.

## 2.2. Методы удаления слоя собственного окисла с поверхности полупроводников $A^{III}B^V$

Удаление слоя естественного собственного окисла с поверхности полупроводника — это одна из наиболее распространенных технологий. Чистая поверхность необходима для последующего проведения различных процессов эпитаксиального выращивания и нанесения диэлектрических покрытий. Основной проблемой является высокая термическая устойчивость оксидов атомов

III группы, что не позволяет эффективно использовать отжиг в вакууме для очистки поверхности полупроводников [91–93]. Ионное распыление и различные методы „сухого“ травления приводят, как правило, к существенному разупорядочиванию поверхности и к появлению большого количества дефектов, а в случае твердых растворов и к значительному изменению состава и, как следствие, объемных свойств полупроводника [26,27]. В этой связи активно разрабатываются методы химического травления, не приводящие к формированию на поверхности заметного количества дефектов.

Процесс химического травления полупроводника включает в себя две стадии (рис. 4): окисление поверхностных атомов полупроводника и растворение продуктов окисления [94]. Соответственно большинство используемых для травления химических растворов включают как окислитель, так и комплексообразующий агент [95]. В качестве окислителя чаще всего используется перекись водорода,  $H_2O_2$ , хотя в некоторых случаях может использоваться бром,  $Br_2$ . В качестве комплексообразующего агента в общем случае могут служить как кислота [96,97], так и щелочь [98]. Такие растворы могут использоваться не только для травления полупроводников, но и для целенаправленного создания оксидных слоев различного состава на поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  [99].

При химическом травлении валентные электроны с поверхностных связей переносятся непосредственно на окислитель, что приводит к разрыву химических связей и растворению полупроводника [94,100]. Окислитель

удаляет электроны из валентной зоны полупроводника, что эквивалентно инжекции дырок. Дырки валентной зоны захватываются поверхностной связью III–V и взаимодействуют с нуклеофильными радикалами (например, ионами  $\text{OH}^-$ ), что приводит к формированию связей III–OH и V–OH (рис. 4) [101,102]. Для растворения одной связи III–V необходимо 6 дырок. Следует отметить, что свободные дырки для этого не требуются, а просто происходит перераспределение заряда между окислителем и поверхностными атомами полупроводника (степень окисления атома V группы изменяется с  $-3$  до  $+3$ , а нейтральные радикалы OH становятся гидроксил-ионами  $\text{OH}^-$ ) [100,102]. Далее, в зависимости от соотношения концентраций комплексообразующего агента, окислителя и растворителя, может происходить либо замещение связанных гидроксил-ионов комплексообразующими ионами (например,  $\text{Cl}^-$  для HCl [100]) с формированием растворимых комплексов  $\text{III}Cl_n$  и  $\text{VCl}_n$ , либо гидролиз поверхностных гидроксидов с формированием оксидов и последующим их растворением [95,102] (рис. 4).

В концентрированных растворах соляной кислоты (или HBr) возможен другой механизм травления [103]. Например, в случаях InP [103] или InAs [100] на первой стадии происходит синхронный разрыв связей In–P(As), H–Cl и формирование связей In–Cl, P(As)–H. Для удаления каждого атома из решетки необходим разрыв в общей сложности трех связей аналогичным образом. Затем индий растворяется в виде  $\text{InCl}_3$ , а фосфор или мышьяк уходят в виде фосфина  $\text{PH}_3$  или соответственно арсина  $\text{AsH}_3$ . В этом случае не происходит окисления атома V группы и поэтому окислитель не нужен. Однако необходимо, чтобы концентрация HCl была велика, чтобы часть молекул оставалась в недиссоциированном состоянии. Следует отметить, что GaAs химически стабилен в соляной кислоте при комнатной температуре [100] и поэтому данный механизм для него не реализуется.

Механизм и кинетика травления различных поверхностей полупроводника в существенной степени зависят от состава и концентрации раствора [96,104]. В обзоре [105] приводится подробное описание растворов электролитов, предназначенных для различных приложений в области химического травления граней кристаллов соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  различных ориентаций.

Для решения задачи удаления слоя естественного окисла с поверхности полупроводника  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  окислитель в растворе, как правило, не требуется, так как на поверхности уже присутствуют оксиды атомов III и V групп. Практически любая кислота или щелочь, не взаимодействующая с неокисленным полупроводником, подходит для удаления слоя естественного окисла — например, водные растворы соляной, лимонной, фосфорной, серной кислот, или аммиака [106,107]. Поскольку чистые поверхности полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  являются очень активными, то даже кратковременная выдержка на воздухе после травления способна привести к повторному окислению поверхности после травления. В этой

связи очень важно проводить травление и последующее исследование поверхности полупроводника в инертной атмосфере аргона или азота, чтобы полностью исключить повторное окисление полупроводника [108].

При использовании раствора HCl в этаноле для травления слоя окисла с поверхности GaAs(100), а также для обработки поверхности твердых растворов InGaAs в атмосфере азота удалось практически полностью удалить остаточное углеродное загрязнение с поверхности полупроводника [108]. Фотоэлектронная спектроскопия показала, что после такой обработки поверхность покрыта слоем элементарного мышьяка, который можно удалить посредством отжига поверхности в сверхвысоком вакууме при температуре  $350^\circ\text{C}$ . Позднее было показано, что обработка поверхности GaAs(100) в растворе HF/этанол в азотной атмосфере также приводит к полному удалению кислорода с поверхности [109].

В дальнейшем обработка в азотной атмосфере раствором HCl в изопропиловом спирте использовалась для удаления слоя естественного окисла с поверхностей GaAs(100) [110], GaAs(111)A и (111)B [111], InAs(100) [112, 113], InAs(111)A и (111)B [114], InP(100) [115] и InSb(100) [116]. Отжиг в сверхвысоком вакууме обработанных таким образом поверхностей позволил получить чистые упорядоченные поверхности этих полупроводников с различными вариантами реконструкции. Следует отметить, что обработка раствором HCl в изопропиловом спирте в инертной атмосфере также приводила к более эффективному удалению слоя окисла с поверхности твердого раствора  $\text{GaInP}_2(100)$  [117], чем обработка водным раствором HCl такой же концентрации [27].

Более высокую эффективность спиртовых растворов для удаления слоя естественного окисла с поверхностей полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  по сравнению с водными растворами можно объяснить тем, что при контакте воды с чистой поверхностью полупроводника может происходить окисление поверхности [118–120], в то время как изопропиловый спирт не окисляет чистую поверхность полупроводника [121]. Действительно, в некоторых случаях длительная обработка в водных растворах приводила к переокислению поверхности полупроводника [80].

Обработка щелочными растворами также может приводить к удалению слоя естественного окисла с поверхности полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  [98], хотя такие растворы используются реже, чем кислотные растворы. В частности, было показано, что обработка поверхности GaAs(100) 25%-м водным раствором аммиака в инертной атмосфере приводила к практически полному удалению оксидов с поверхности полупроводника, оставляя на ней слой гидроксидов галлия и мышьяка, а также сравнительно толстый слой элементарного мышьяка [41,122]. После отжига в сверхвысоком вакууме элементарный мышьяк и гидроксиды удалялись, и поверхность полупроводника оказывалась покрытой лишь небольшим количеством субоксидов галлия  $\text{Ga}_x\text{O}$ .

Следует отметить, что остаточное количество субоксидов галлия на поверхности  $p$ -GaAs(100) было несколько выше, чем на поверхности  $n$ -GaAs(100) [122]. Водный раствор аммиака является комплексообразующим агентом для оксидов галлия и мышьяка, формируя с ними растворимые комплексы типа  $(\text{NH}_4)\text{Ga}(\text{OH})_4$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$  [95]. В результате растворения этих комплексов происходит удаление слоя оксида с поверхности полупроводника. После полного удаления оксидов с поверхности полупроводника гидроксил-ионы  $\text{OH}^-$  щелочного раствора адсорбируются на чистой поверхности, формируя гидроксиды галлия и мышьяка. Гидроксиды галлия растворимы в водном растворе аммиака [95] и уходят в раствор. Гидроксиды мышьяка и элементарный мышьяк нерастворимы и накапливаются на поверхности, пассивируя ее, в результате чего процесс травления останавливается [41]. При этом поверхность становится в существенной степени обогащенной мышьяком [41].

Водные растворы гидроксида аммония использовались также для удаления слоя естественного оксида с поверхности  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}(100)$  [123] для подготовки к нанесению слоя диэлектрика на поверхность полупроводника. При этом отмечалось, что растворы гидроксида аммония не приводят к уменьшению содержания оксидов индия на поверхности  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}(100)$  [123]. Кроме того, водные растворы гидроксида аммония плохо удаляют слой естественного оксида с поверхности антимонида галлия и твердых растворов на его основе [124].

Следует отметить, что химическое травление, как в кислотном, так и в щелочном растворах, не позволяет удалить оксиды алюминия с поверхности твердых растворов, содержащих алюминий [87,88].

Как правило, химическое удаление слоя естественного оксида с поверхности полупроводника  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  не приводит к изменению электронной структуры поверхности, в частности появлению приповерхностного изгиба зон, хотя в ряде случаев химическое травление перед нанесением слоя диэлектрика позволяет несколько понизить плотность интерфейсных состояний на границе полупроводник/диэлектрик [87,123]. При химическом травлении слоя оксида на поверхностях GaAs и InAs поверхность полупроводника остается покрытой аморфным слоем элементарного мышьяка толщиной несколько монослоев [41,110–114,122], который может обеспечивать химическую пассивацию поверхности полупроводника [125].

Таким образом, химическое травление является эффективным методом удаления слоя оксида с поверхностей полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Данный метод не приводит к нарушению стехиометрии поверхности кристалла и к появлению дефектов, вызывающих изменение атомной и электронной структуры поверхности. При этом для полного удаления окисного слоя необходимо избежать повторного окисления поверхности полупроводника после химической обработки, для чего химическую обработку следует проводить в инертной атмосфере [108].

### 2.3. Методы модификации поверхности

Наиболее очевидным способом модификации электронных свойств поверхности является формирование интерфейса с низкой плотностью состояний. Одним из таких интерфейсов является эпитаксиальная граница GaAs/AlGaAs(100), которая вследствие идеального согласования кристаллических решеток GaAs и AlAs может быть получена практически бездефектной при выращивании в едином эпитаксиальном процессе. Было показано, что скорость безызлучательной рекомбинации на эпитаксиально выращенном интерфейсе GaAs/AlGaAs(100) в 25 раз меньше, чем скорость поверхностной рекомбинации на покрытой слоем естественного оксида поверхности GaAs(100) [126]. Во многих реальных случаях, однако, такой подход невозможен или по меньшей мере чрезвычайно затруднителен. В этой связи разработка методов химической модификации электронных свойств поверхности по-прежнему не теряет актуальности.

Так, например, для модификации электронных свойств поверхности GaAs можно сформировать тонкий когерентный слой широкозонного полупроводника (например, нитрида галлия), чтобы получить интерфейс, аналогичный интерфейсу GaAs/AlGaAs. Поскольку все возможные способы вакуумного или плазменного напыления приводили к существенному нарушению кристаллической структуры поверхности и формированию сравнительно толстого аморфного слоя сложного состава либо сильно дефектного слоя GaN, было предложено обрабатывать поверхности GaAs в водном растворе гидразина ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) с небольшой примесью сульфида натрия [127–129]. В результате такой обработки существенно возрастала интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) GaAs, что свидетельствовало об электронной пассивации поверхности, причем даже через 3 года выдержки нитризированной поверхности на воздухе скорость поверхностной рекомбинации на ней оставалась существенно ниже, чем на покрытой естественным оксидом поверхности [130].

Кроме того, при электрохимическом формировании анодных оксидов на поверхности полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  в ряде случаев удалось существенно снизить плотность ИС на границе полупроводник/оксид. В частности, при добавлении  $\text{NH}_4\text{F}$  в кислотный электролит для электрохимического окисления InAs(111)A было обеспечено существенное снижение плотности состояний на границе с оксидом за счет формирования на поверхности фторидов индия [131], а также оксифторидов индия и мышьяка [132].

Одним из широко используемых подходов к модификации поверхности является адсорбция самоорганизующихся органических молекул. Первоначально в качестве таких молекул выступали в основном тиолы (меркаптоспирты) [133], являющиеся основаниями Льюиса, поскольку предполагалось, что ответственные за безызлучательную рекомбинацию ИС GaAs являются хими-

чески мягкими кислотными центрами. Было показано, что длинные тиолы  $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{X}$  ( $n = 11-21$ ,  $\text{X} = \text{CH}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) могут спонтанно собираться на чистой свободной от окисла поверхности GaAs(100) в плотный сплошной слой [134,135]. Такой самособранный молекулярный слой может, например, служить защитным барьером для предотвращения окисления поверхности полупроводника [136]. При этом длина углеводородной цепочки и тип терминальной группы оказывают существенное влияние на ориентацию молекулы и эффективность химической пассивации поверхности [137]. Тиолы могут адсорбироваться как из растворов, так и из газовой фазы [138].

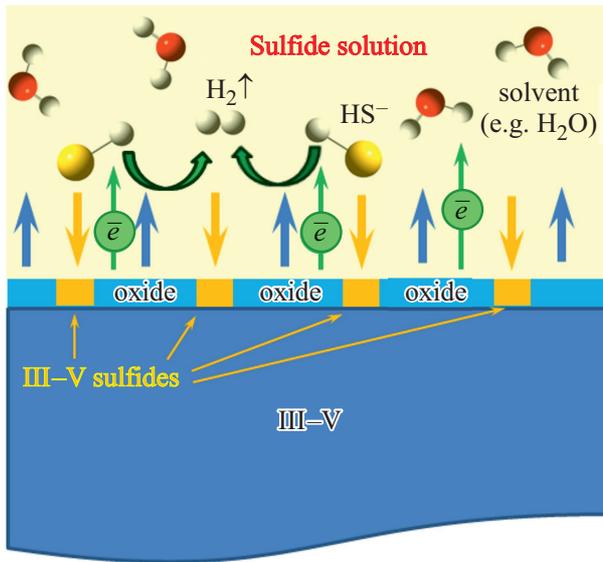
В дальнейшем многие другие органические молекулы также использовались для модификации поверхности полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  [139–142]. Практически неограниченное число органических молекул и возможность управлять их свойствами в широких пределах посредством замены лигандов делает эти молекулы идеальными адсорбатами для модификации полупроводниковых поверхностей, а также для создания уникальных молекулярных и гибридных приборов, совместимых как с растворами электролитов, так и с биологическими системами. Например, изменение дипольного момента адсорбирующейся молекулы может привести к изменению сродства к электрону (и соответственно энергии ионизации) полупроводника [143]. В частности, с помощью модификации поверхности фотокатода из  $\text{GaInP}_2$  различными фосфиновыми кислотами удалось согласовать края зон полупроводника с окислительно-восстановительными потенциалами воды для повышения эффективности фотоэлектрохимического расщепления воды на поверхности фотокатода [144]. При этом при адсорбции молекулярного слоя края зон полупроводника сдвинулись примерно на 0,8 эВ. Изменение дипольного момента адсорбированной молекулы позволило также управлять высотой барьера в структуре  $n\text{-GaAs/молекула/Au}$  [139].

Адсорбция органических молекул применялась для изменения электронных свойств поверхностей полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  [133,145–147] и модификации характеристик полупроводниковых приборов [139,144,148–150]. Однако в основном адсорбция органических молекул используется для химической пассивации, т. е. для стабилизации поверхности полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  в атмосфере, растворах электролитов и в физиологических растворах с целью создания биоинтерфейсов [151–154], а также для обеспечения биосовместимости полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  [151,155,156] и приборов на их основе [157]. Так, например, химическая модификация поверхности InAs позволила практически полностью исключить выход индий- и мышьяк-содержащих продуктов в физиологический раствор, что позволило сделать данный полупроводник нетоксичным для эмбрионов рыбы *Danio rerio* (Zebrafish), являющейся модельным организмом в биологии развития [156].

Кроме того, адсорбция органических молекул активно применяется для биофункционализации поверхности полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  [158–161], а функциональные биоинтерфейсы на основе химически модифицированных полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  активно используются в различных биосенсорных применениях. Так, например, свободные концы молекул, адсорбированных на поверхности полупроводника, могут захватывать из раствора детектируемые биомолекулы, вызывая изменение поверхностного заряда, на которое реагирует полупроводниковая наноструктура посредством изменения сигнала ФЛ [162,163]. В частности, на основе квантово-размерных гетероструктур GaAs/GaAlAs, функционализированных различными органическими молекулами, были созданы эффективные фотолюминесцентные сенсоры кишечной палочки (*Escherichia coli*) [164,165] и других болезнетворных бактерий [166], а функционализированная тиолами поверхность GaAs(100) в сочетании с наночастицами золота использовалась для фотолюминесцентного распознавания молекул ДНК [167].

В общем случае для модификации электронной структуры поверхности полупроводника необходимо осуществить перестройку спектра ПС. В принципе адсорбция любого чужеродного атома или радикала может привести к изменению энергии ПС. Поэтому для осуществления химической модификации электронных свойств поверхности полупроводника необходимо подобрать раствор электролита таким образом, чтобы он, с одной стороны, был способен удалить окисный слой с поверхности полупроводника и, с другой стороны, содержал бы ионы, адсорбция которых на чистую поверхность полупроводника приводила бы к насыщению оборванных связей и к формированию нерастворимых (и нелетучих) соединений, остающихся на поверхности после удаления раствора.

Наиболее активно используемым подходом к модификации поверхности полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  является обработка поверхности сульфидными растворами, называемая сульфидной пассивацией (рис. 5). Данный подход был предложен в 1987 г. [168] и с тех пор продолжает широко применяться для модификации характеристик различных оптоэлектронных и электронных приборов, в том числе светодиодов и лазеров [169, 170], фотоприемников [21,171–174], биполярных и полевых транзисторов [168,175–177], а также наноструктур [178–180]. Данная обработка может использоваться и для модификации электронных свойств интерфейсов полупроводник/диэлектрик [20,28,181,182], а также для последующей модификации интерфейсов полупроводника с органической молекулой [151]. Первоначально сульфидная пассивация проводилась при помощи водных растворов сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  [168] или сульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  [183,184]. Эти растворы являются щелочными, обработка поверхности полупроводника в этих растворах приводит к удалению слоя естественного окисла и одновременно к формированию сравнительно тонкого пассивирующего слоя, состоящего из сульфидов



**Рис. 5.** Схема процесса пассивации поверхности полупроводника  $A^{III}B^V$  сульфидным раствором: растворение слоя оксида; формирование сульфидного пассивирующего покрытия; перенос электронов из полупроводника в раствор в результате окислительно-восстановительных реакций.

поверхностных атомов полупроводника (рис. 5). В дальнейшем предпринимались множественные попытки повысить эффективность сульфидной пассивации различных полупроводников  $A^{III}B^V$  с помощью варьирования состава раствора.

Так, например, для пассивации поверхности GaAs(100) использовались растворы  $P_2S_5/NH_4OH$  [185] и  $P_2S_5/(NH_4)_2S$  [186,187]. Тиацетамид ( $CH_3CSNH_2$ ), растворенный в водных растворах аммиака или уксусной кислоты, использовался для пассивации поверхности GaAs(100) [188], а также InAs(100) и GaSb(100) [189]. Кроме того, использовались безводные сульфидные растворы, в частности раствор  $SeS_2$  в  $CS_2$  [190–193], а также раствор  $S_2Cl_2$  в  $CCl_4$  (наряду с чистым  $S_2Cl_2$ ) [194–196]. Было также показано, что обработка поверхности  $n$ -GaAs(100) раствором  $S_2Cl_2$  в  $CCl_4$  приводила к заметному снижению плотности ПС и уменьшению приповерхностного изгиба зон, а также к формированию дипольного слоя, обусловленного связями Ga–S [197]. Следует отметить, что раствор  $S_2Cl_2:CCl_4$  не является электролитом и поэтому возможно реализовать мониторинг изменения характеристик пассивируемого прибора в режиме реального времени. В частности, такой мониторинг был реализован для отработки режимов пассивации полевого транзистора на основе GaAs [198].

Еще одним подходом к повышению эффективности обработки сульфидными растворами является изменение состава водного раствора сульфида аммония. В частности, было предложено использовать нейтрализованный раствор  $(NH_4)_2S$  вместо обычного, являющегося щелоч-

ным [199–201]. Такой нейтрализованный раствор приготавливался путем добавления капель разбавленного раствора соляной кислоты в водный раствор  $(NH_4)_2S$  до достижения нейтральности ( $pH = 7$ ). В частности, с помощью обработки нейтрализованным раствором  $(NH_4)_2S$  удалось добиться более существенного снижения темнового тока  $p-i-n$ -фотодетекторов на основе InGaAsSb, чем с помощью обработки обычным щелочным раствором [202].

Состав водного раствора сульфида аммония изменялся также путем добавления в него некоторого количества сульфата аммония  $(NH_4)_2SO_4$  [203]. Данный раствор был применен сначала для пассивации поверхности InAs(111)A [203], что привело к снижению скорости повторного окисления при длительной выдержке на воздухе по сравнению с поверхностями, обработанными водными растворами сульфида натрия или сульфида аммония. В дальнейшем обработка таким раствором использовалась для модификации поверхности GaSb(100), и было показано заметное улучшение вольт-амперных характеристик барьеров Шоттки Au/ $n$ -GaSb(100) [204–206].

Состав сульфидного раствора можно модифицировать и посредством замены растворителя [207]. Первоначально сульфид натрия  $Na_2S$  растворялся в изопропиловом спирте. ФЛ GaAs после обработки в таком растворе возрастала значительно сильнее, чем после обработки в традиционном водном растворе сульфида натрия. В дальнейшем ряд других спиртов использовался в качестве растворителя сульфида натрия [208] или сульфида аммония [209] и наблюдалась корреляция фотолюминесцентных свойств сульфидированного GaAs с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  растворителя, используемого для приготовления сульфидного раствора [207–209]. Наибольшую эффективность показывали сульфидные растворы, в которых в качестве растворителя использовался либо изопропиловый ( $2-C_3H_7OH$ ,  $\epsilon = 18.3$ ), либо трет-бутиловый ( $t-C_4H_9OH$ ,  $\epsilon = 11$ ) спирт.

Обработка спиртовыми сульфидными растворами активно используется для модификации характеристик приборов на основе различных полупроводников  $A^{III}B^V$  и часто приводит к лучшим результатам, чем обработка традиционными водными сульфидными растворами. В частности, с помощью обработки спиртовыми сульфидными растворами удалось существенно повысить эффективность светодиодов и лазеров [169,210–214], солнечных элементов [215], наноструктур [169,215], а также снизить сопротивление омического контакта к GaN [216,217].

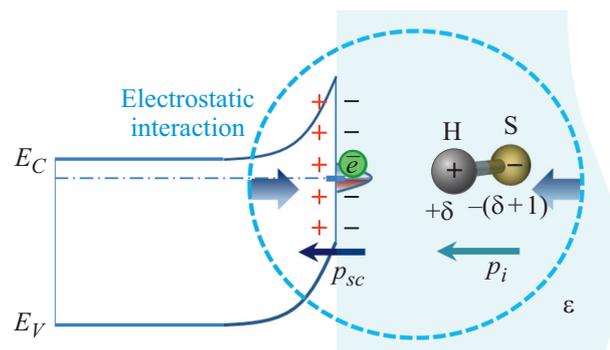
Очевидно, что электронная структура модифицированной сульфидным раствором поверхности полупроводника будет прежде всего определяться исходной атомной и электронной структурой поверхности до обработки. Так, например, множество работ описывает улучшение электронных характеристик поверхностей  $A^{III}B^V(100)$  с помощью пассивации сульфидными растворами, в то время как электронные свойства поверхностей (111) и

(110) практически не изменяются, несмотря на то что с этих поверхностей тоже удаляется слой окисла и формируется слой сульфидов. Такое поведение объяснялось различной энергетикой процессов сульфидирования и формированием различных ПС на поверхностях различных ориентаций [218]. Для промежуточной между (100) и (111)А поверхности GaAs(311)А была характерна на порядок меньшая эффективность электронной пассивации водным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , чем для поверхности GaAs(100) с таким же уровнем легирования, что объяснялось различной конфигурацией оборванных связей на этих поверхностях [219]. Были проведены теоретические исследования атомной и электронной структуры чистых поверхностей полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  после адсорбции атомов серы [220–224] и молекул  $\text{H}_2\text{S}$  [225–227]. Показано, что некоторые конфигурации адсорбционного слоя серы на поверхности GaAs(100) приводят к снижению плотности ПС в запрещенной зоне [220,221]. С другой стороны, реальный процесс пассивации в растворе включает в себя различные окислительно-восстановительные реакции, протекающие как в процессе удаления окисного слоя, так и в ходе формирования пассивирующего покрытия [228]. Эти реакции сопровождаются переносом заряда между полупроводником и компонентами раствора (рис. 5). Взаимодействие полупроводниковой поверхности с различными компонентами раствора (ионами, молекулами растворителя) также должно учитываться при рассмотрении процесса электронной пассивации поверхности. Таким образом, реальный механизм пассивации поверхности полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  сульфидным раствором должен рассматривать не только формирующиеся на поверхности химические связи и соединения, но также и перенос заряда между полупроводником и раствором. В этой связи состав сульфидного раствора может оказаться определяющим при формировании атомной и электронной структуры пассивированной поверхности.

### 3. Модификация поверхности полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ растворами электролитов

#### 3.1. Роль растворителя при модификации атомной и электронной структуры поверхности

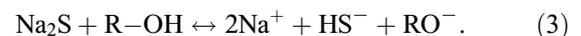
**3.1.1. Влияние растворителя на эффективность электронной пассивации GaAs сульфидными растворами.** Растворы электролитов состоят из ионных пар катион–анион, а также молекул растворителя. При этом растворитель должен оказывать существенное влияние как на кинетику, так и на механизмы протекания химических реакций в растворах с участием ионов [229]. В этой связи для повышения эффективности модификации электронных свойств полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  было предложено использовать различные амфипротонные



**Рис. 6.** Электростатическое взаимодействие между поверхностью полупроводника с изгибом зон и сульфид-ионом  $\text{HS}^-$  в растворе с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ .  $\delta$  — заряд атома водорода иона,  $p_{sc}$  и  $p_i$  — дипольные моменты поверхности полупроводника и иона соответственно.

растворители (спирты) для приготовления сульфидных растворов на основе сульфида натрия или сульфида аммония [207–209].

Сульфид натрия представляет собой соль сильного основания ( $\text{NaOH}$ ) и слабой кислоты ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Диссоциация сульфида натрия в амфипротонном растворителе типа  $\text{R}-\text{OH}$  (где  $\text{R}$  обозначает протон (в случае воды) или алкильную группу (в случае одноосновных спиртов)) происходит следующим образом:



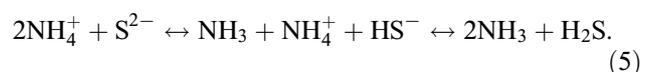
Формирование сульфидного покрытия на поверхности полупроводника  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  (например, GaAs) в общем случае может проходить согласно окислительно-восстановительной реакции [228]



При протекании этой реакции определенную роль может играть электростатическое взаимодействие между сульфид-ионами и обладающей дипольным моментом поверхностью полупроводника [207,208] (рис. 6).

В растворах, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, например, водных, данное взаимодействие будет сравнительно слабым. По мере уменьшения диэлектрической проницаемости (при использовании спиртового раствора) электростатическое взаимодействие будет усиливаться пропорционально  $1/\epsilon$ .

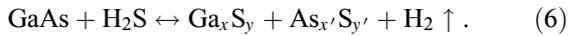
С другой стороны, сульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  является солью слабого основания и слабой кислоты. В растворе сульфида аммония протекает протолитическая реакция:



При уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя происходит сдвиг равновесия вправо.

В случае растворов сульфида аммония формирование сульфидного покрытия на поверхности полупроводника

может происходить либо по реакции (4), либо по реакции



Видно, что растворитель никак не участвует в реакции (6). Кроме того, электростатическое взаимодействие не будет играть никакой роли в этой реакции, так как в ней не участвуют ионы.

В водном растворе сульфида аммония доля молекул  $\text{H}_2\text{S}$  в общем количестве сульфидов будет сравнительно невелика и поэтому реакция (4) будет определяющей. По мере уменьшения диэлектрической проницаемости раствора при замене растворителя на спирты доля молекул  $\text{H}_2\text{S}$  будет возрастать и все более важную роль будет играть реакция (6).

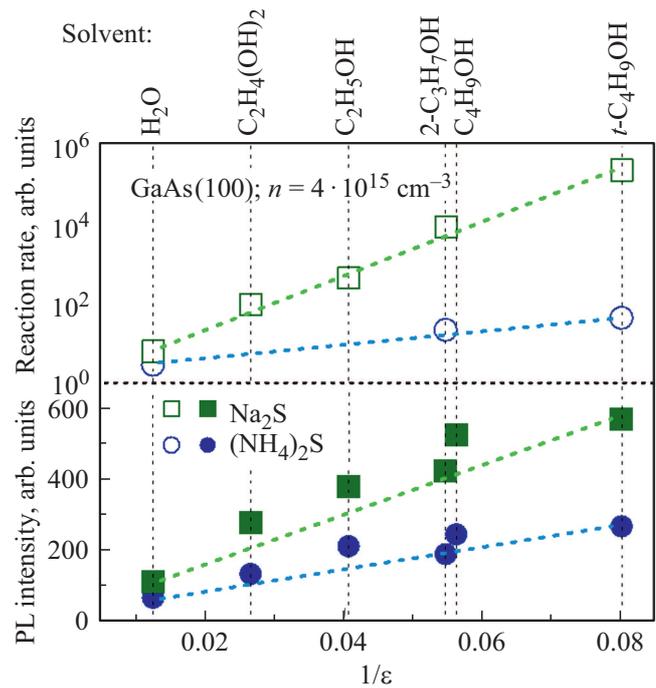
Таким образом, при обработке поверхности полупроводника растворами сульфидов натрия или аммония в различных амфипротонных растворителях следует ожидать влияния растворителя на эффективность формирования сульфидного покрытия на поверхности полупроводника. При этом влияние растворителя в растворах сульфида аммония должно быть менее существенно, чем в растворах сульфида натрия.

Для оценки эффективности процесса формирования сульфидного покрытия на поверхности GaAs(100) в различных растворах оценивалась скорость реакции сульфидирования [209] (рис. 7). Для этого методом РФЭС определялась толщина сульфидного покрытия (сформированного за единицу времени), которая затем делилась на концентрацию серы в растворе. Сульфидирование осуществлялось в насыщенных растворах сульфида натрия и сульфида аммония в воде или различных спиртах. Время сульфидной обработки составляло 1 мин.

Видно, что с ростом обратной диэлектрической проницаемости растворителя скорость реакции формирования сульфидного покрытия возрастает экспоненциально при сульфидировании как в растворах  $\text{Na}_2\text{S}$ , так и в растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (рис. 7). Однако в растворах сульфида аммония эта зависимость менее выражена, чем в растворах сульфида натрия. Таким образом, растворитель оказывает влияние на скорость реакции формирования сульфидного покрытия, а следовательно, и на реакционную способность сульфид-ионов  $\text{HS}^-$  в растворе по отношению к поверхности полупроводника.

Для оценки эффективности электронной пассивации поверхности GaAs(100) (снижения скорости поверхностной рекомбинации) измерялась интенсивность краевой ФЛ GaAs(100) при комнатной температуре [209]. ФЛ возбуждалась ксеноновым лазером с мощностью излучения  $3.0 \text{ кВт/см}^2$ . Эксперименты проводились на эпитаксиальных слоях  $n$ -GaAs(100) с концентрацией  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

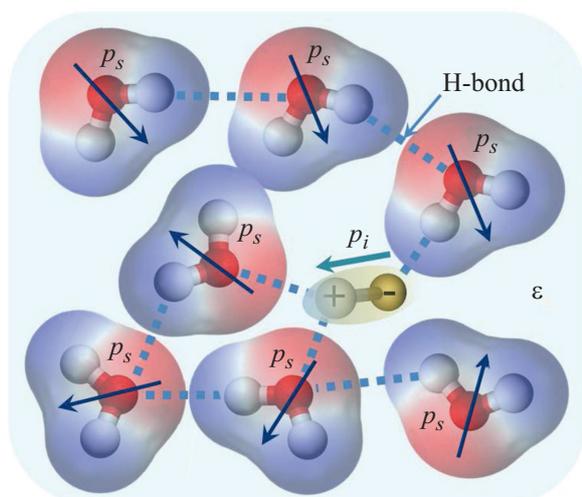
После сульфидной обработки в любом из растворов интенсивность ФЛ GaAs(100) существенно возрастает (рис. 7), что свидетельствует о существенном снижении плотности ПС и скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации [126,230]. При этом с уменьшением



**Рис. 7.** Зависимости скорости формирования сульфидного покрытия на поверхности и интенсивности фотолюминесценции (PL) GaAs(100), сульфидированного в различных растворах  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , от диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  растворителя. За единицу интенсивности сигнала принята интенсивность фотолюминесценции исходного нессульфидированного GaAs(100), покрытого слоем естественного окисла. Данные взяты из работы [209].

диэлектрической проницаемости растворителя растворы сульфида натрия становились заметно более эффективными, чем растворы сульфида аммония, несмотря на то что пассивация в водных растворах сульфида натрия и сульфида аммония приводила примерно к одинаковому возрастанию интенсивности фотолюминесценции (рис. 7). Так, например, после обработки в растворе  $\text{Na}_2\text{S}$  в трет-бутиловом спирте интенсивность ФЛ GaAs примерно в два раза превышала интенсивность ФЛ GaAs, обработанного в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в трет-бутиловом спирте (рис. 7).

Более того, видно, что зависимости логарифма скорости реакции формирования сульфидного покрытия и интенсивности ФЛ сульфидированного GaAs(100) от диэлектрической проницаемости растворителя имеют одинаковый характер (рис. 7). Отсюда можно сделать вывод о том, что эффективность электронной пассивации поверхности (снижения плотности ПС и/или скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации) должна коррелировать с реакционной способностью сульфид-ионов  $\text{HS}^-$  в растворе, которая, в свою очередь, будет определяться взаимодействием растворенных ионов с молекулами растворителя и/или с другими ионами. Известно, что взаимодействие ионов с молекулами растворителей может приводить к изменению механизма



**Рис. 8.** Схематическое изображение сульфид-иона  $\text{HS}^-$ , сольватированного молекулами полярного растворителя (на примере воды) с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ .  $p_s$  и  $p_i$  — дипольные моменты молекул растворителя и иона соответственно.

реакции в растворе [231], а также свойств химических связей, образующихся в растворе [232].

В полярных растворителях, таких как вода или спирты, каждая молекула растворителя обладает дипольным моментом. При помещении иона в такой растворитель между ним и молекулами растворителя возникает электростатическое взаимодействие. В результате реорганизации молекул растворителя (рис. 8) вокруг растворенного иона возникает неоднородное распределение заряда и формируется сольватная оболочка. Вследствие неоднородного распределения заряда генерируется так называемое реакционное поле [233], которое изменяет распределение электронной плотности в растворенном ионе. Кроме того, в некоторых растворителях (в частности в воде или спиртах) могут образовываться водородные связи между ионом и молекулами растворителя, приводящие к дополнительному перераспределению электронной плотности в системе (рис. 8). Поскольку, согласно теории функционала плотности, распределение электронной плотности в системе определяет все химические и электронные свойства системы [234,235], можно сделать вывод о том, что сольватная оболочка может изменять химические свойства и реакционную способность растворенного иона.

**3.1.2. Влияние сольватации на реакционную способность сульфид-иона  $\text{HS}^-$ : описание в рамках теории функционала плотности.** Огромное количество химических реакций на поверхности твердых тел может быть представлено в общем виде как реакции взаимодействия льюисовских кислот и оснований, где льюисовская кислота — это акцептор электронов, а льюисовское основание — донор. Как только одна молекула приближается к другой в ходе химической реакции,

электроны начинают перемещаться от менее электроотрицательного реагента к более электроотрицательному.

Согласно теории функционала плотности, электроотрицательность системы  $\chi$  определяется как производная со знаком минус от полной энергии  $E$  в основном состоянии по отношению к количеству электронов  $N$  при постоянном внешнем потенциале  $v$ , которая в свою очередь равна химическому потенциалу электронов в системе:

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v = -\mu. \quad (7)$$

В соответствии со свойствами химического потенциала, после завершения химической реакции электроотрицательность должна быть одинакова во всех местах продукта реакции. Реакционная способность молекулы может быть охарактеризована глобальной жесткостью  $\eta$  (или глобальной мягкостью  $S$ ):

$$\eta = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_v = \frac{1}{S}. \quad (8)$$

В конечно-разностном приближении электроотрицательность и глобальная химическая жесткость определяются с помощью энергии ионизации  $I$  и энергии сродства к электрону  $A$ :

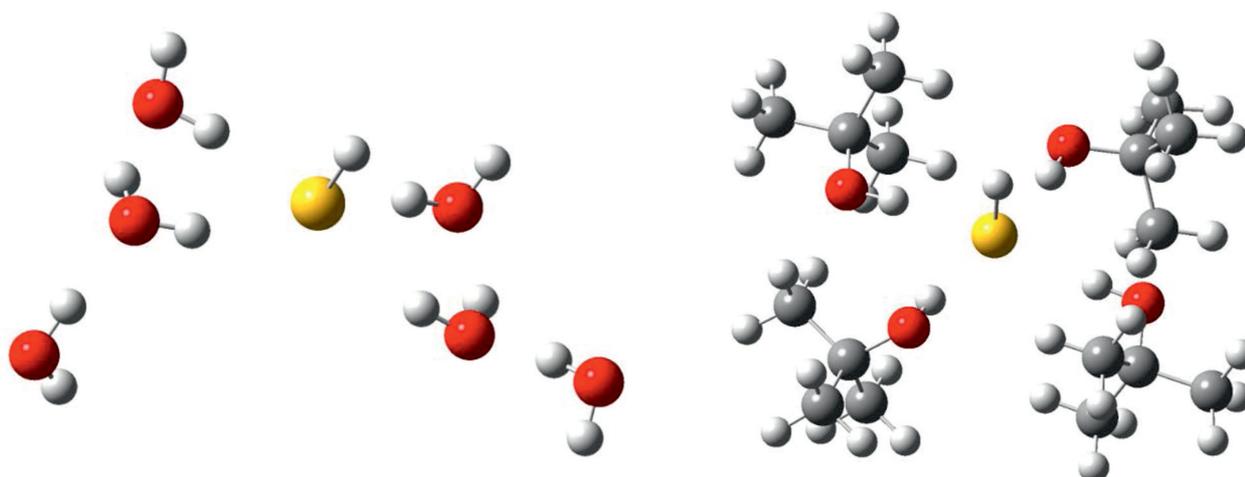
$$\chi = \frac{1}{2}(I + A), \quad \eta = \frac{1}{2}(I - A). \quad (9)$$

Понятие глобальной химической жесткости (мягкости) лежит в основе принципа жестких и мягких кислот и оснований [236], согласно которому химические реакции с наибольшей вероятностью будут протекать между реагентами, жесткость (мягкость) которых наиболее близка. При этом химически мягкие реагенты будут формировать преимущественно ковалентную связь, а взаимодействие между жесткими реагентами будет носить ионный характер. Химическая жесткость характеризует устойчивость электронной оболочки к поляризации и/или окислению: чем выше жесткость молекулы, тем труднее поляризовать ее электронную оболочку.

При рассмотрении любых больших систем, на которых существует множество неэквивалентных положений адсорбции, со сложными многоатомными адсорбатами на первый план выходит проблема оценки локальной реакционной способности (селективности). Для оценки селективности необходимы соответствующие локальные индексы реакционной способности. Одним из таких индексов является функция Фукуи [234,235], названная в честь лауреата Нобелевской премии по химии 1981 г. К. Fukui [237],

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_v, \quad (10)$$

которая определяет отклик электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  системы на изменение в ней числа электронов при постоянном внешнем потенциале (расположении атомных



**Рис. 9.** Примеры оптимизированных структур, состоящих из иона  $\text{HS}^-$ , сольватированного 6 молекулами воды или 4 молекулами трет-бутилового спирта.

ядер). Еще одним таким индексом является локальная мягкость

$$s(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_v, \quad (11)$$

которая определяет отклик электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  системы на изменение химического потенциала при постоянном внешнем потенциале (расположении атомных ядер). Локальная мягкость связана с функцией Фукуи следующим соотношением:

$$s(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})S. \quad (12)$$

Интеграл функции Фукуи по всему объему молекулы равен единице. Соответственно интеграл локальной мягкости по всему объему молекулы равен глобальной мягкости молекулы.

В зависимости от разности электроотрицательностей между реагентами химическое взаимодействие при адсорбции молекулы на поверхности полупроводника будет происходить либо между орбиталью НОМО полупроводника и орбиталью LUMO адсорбата (нуклеофильная атака), либо между орбиталью LUMO полупроводника и орбиталью НОМО адсорбата (электрофильная атака). Так как для системы с конечным числом частиц правая и левая производные по числу частиц различаются, функция Фукуи и локальная мягкость различаются для нуклеофильной,  $f^+(\mathbf{r})(s^+(\mathbf{r}))$ , электрофильной,  $f^-(\mathbf{r})(s^-(\mathbf{r}))$ , и радикальной (взаимодействие между реагентами с одинаковой электроотрицательностью) атаки,  $f^0(\mathbf{r}) = (1/2)[f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r})]$  ( $s^0(\mathbf{r}) = (1/2)[s^+(\mathbf{r}) + s^-(\mathbf{r})]$ ).

Функция Фукуи отражает склонность электронной плотности изменяться в данной точке при приеме или отдаче электронов системой, т.е. чем выше значение функции Фукуи, тем выше реакционная способность данной точки. Локальная мягкость содержит ту же информацию, что и функция Фукуи, и, кроме того, характеризует

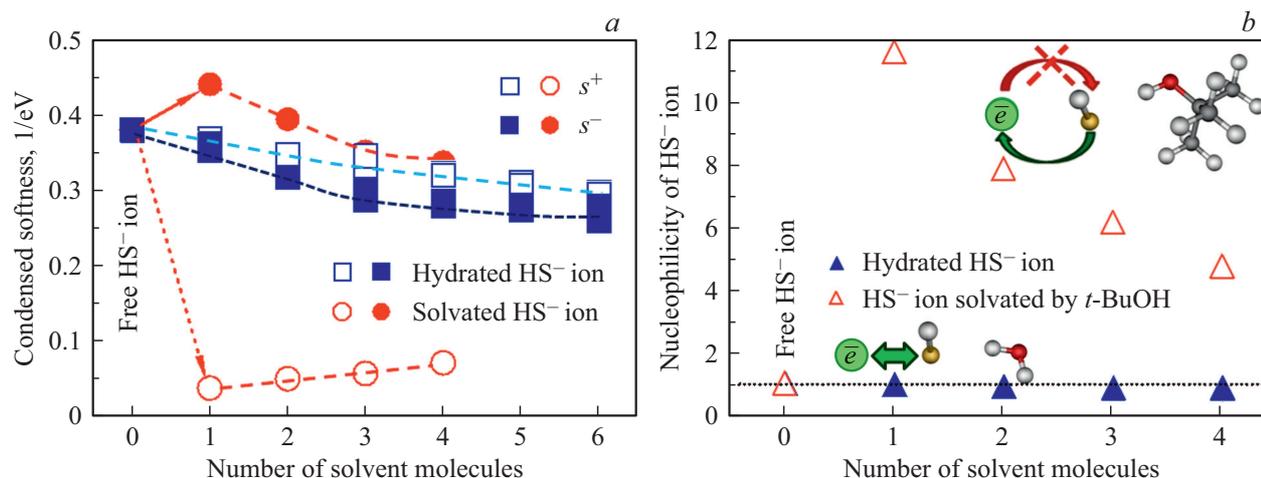
глобальную химическую мягкость молекулы. Поэтому локальная мягкость больше подходит для описания реакционной способности различных молекул по отношению к поверхности полупроводника (или какой-либо другой сложной молекуле [238]). Удобным методом оценки локальных индексов реакционной способности является расчет так называемых конденсированных функций Фукуи (и соответственно индексов локальной мягкости посредством уравнения (12)) [239]. Для этого производится интегрирование электронной плотности по всем орбиталям  $i$ -го атома для получения значений атомных зарядов  $q_i$  для каждого атома. Соответствующие конденсированные индексы рассчитываются по формулам

$$\begin{aligned} f_i^+ &= q_i^{N+1} - q_i^N = \frac{s_i^+}{S}, \\ f_i^- &= q_i^N - q_i^{N-1} = \frac{s_i^-}{S}, \\ f_i^0 &= \frac{1}{2}(q_i^{N+1} - q_i^{N-1}) = \frac{s_i^0}{S}. \end{aligned} \quad (13)$$

Заряды  $q_i^{N+1}$ ,  $q_i^N$  и  $q_i^{N-1}$  могут быть получены с помощью различных квантово-химических методов анализа заселенности для систем, включающих соответственно  $N+1$ ,  $N$  и  $N-1$  электронов и имеющих геометрию основного состояния для системы из  $N$  электронов.

Для оценки влияния сольватации различными растворителями на реакционную способность иона  $\text{HS}^-$  в рамках теории функционала плотности рассчитывались локальные индексы реакционной способности атомов сольватированных ионов по формулам (13) [240–242].

Расчеты проводились в рамках так называемого супермолекулярного подхода, при котором система, состоящая из иона  $\text{HS}^-$  и некоторого ограниченного числа молекул растворителя (рис. 9), моделировалась посредством квантово-химических расчетов.



**Рис. 10.** Значения конденсированной мягкости нуклеофильной ( $s^+$ ) и электрофильной атаки ( $s^-$ ) (a), а также нуклеофильность (b) иона HS<sup>-</sup>, сольватированного различным количеством молекул воды или трет-бутанола. Данные взяты из работы [241].

Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности. Заряды  $q_i^{N+1}$ ,  $q_i^N$  и  $q_i^{N-1}$  рассчитывались с помощью малликеновского анализа заселенностей. Глобальные индексы реакционной способности оценивались в рамках приближения Купманса (Koormans):

$$\chi = \frac{e_{\text{LUMO}} + e_{\text{HOMO}}}{2}, \quad \eta = \frac{e_{\text{LUMO}} - e_{\text{HOMO}}}{2} = \frac{1}{S}, \quad (14)$$

где  $e_{\text{LUMO}}$  и  $e_{\text{HOMO}}$  — энергии нижней вакантной молекулярной орбитали (lowest unoccupied molecular orbital) и высшей заполненной молекулярной орбитали (highest occupied molecular orbital).

Было показано, что даже одна молекула растворителя изменяет реакционную способность иона [240,241]. В частности, моногидратация приводит к небольшому возрастанию глобальной жесткости иона, в то время как сольватация одной молекулой спирта вызывает заметное снижение глобальной жесткости иона. Следует отметить, что рассчитанная величина глобальной жесткости сульфид-иона, сольватированного одной молекулой растворителя, коррелирует с диэлектрической проницаемостью растворителя [240,241].

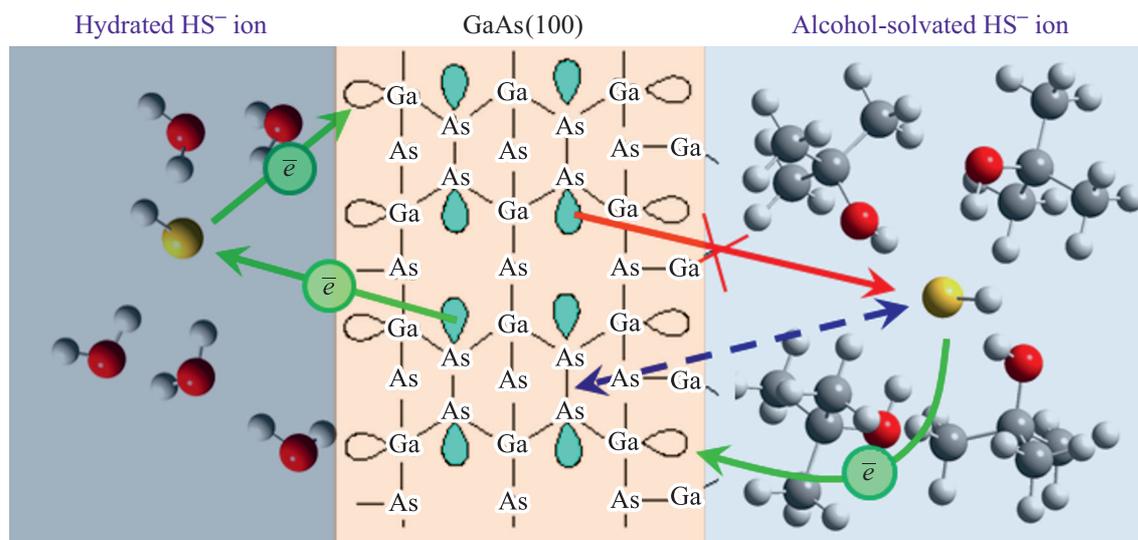
При добавлении в сольватную оболочку следующих молекул растворителя происходит некоторое возрастание глобальной жесткости. При этом значение глобальной жесткости гидратированного сульфид-иона стремится к насыщению — к предельному значению, равному приблизительно значению глобальной жесткости иона HS<sup>-</sup> в водном растворе (3.12 эВ), рассчитанному в рамках модели поляризованного континуума [233]. Такое поведение глобальной жесткости сульфид-иона находится в согласии с предыдущими расчетами индексов реакционной способности анионов в водных растворах. В частности, в рамках модели поляризованного континуума было показано, что при перемещении иона из газовой фазы в водную среду происходит увеличение глобальной жесткости иона [243].

Значения конденсированной мягкости электрофильной и нуклеофильной атаки для иона HS<sup>-</sup>, сольватированного различными растворителями, представлено на рис. 10, a. В использованном приближении конечных разностей конденсированная мягкость  $s^+$  нуклеофильной атаки и конденсированная мягкость  $s^-$  электрофильной атаки несольватированного иона HS<sup>-</sup> равны между собой. По мере гидратации значения  $s^+$  и  $s^-$  уменьшаются, хотя  $s^+$  всегда остается больше, чем  $s^-$ , при любом количестве молекул воды в гидратной оболочке и для любого ее изомера (рис. 10, a). Поэтому при гидратации сульфид-ион HS<sup>-</sup> становится электрофильным. Таким образом, гидратированный сульфид-ион может как отдавать, так и принимать электроны в ходе химических реакций, поскольку значения  $s_i^-$  и  $s_i^+$  сравнительно высоки.

С другой стороны, при сольватации сульфид-иона HS<sup>-</sup> молекулами спирта (например, трет-бутанола) ион становится существенно нуклеофильным (рис. 10, a), т. е. он может отдавать электроны в ходе химической реакции, но не может принимать их. Эта тенденция становится еще более очевидной при рассмотрении индекса локальной нуклеофильности  $s_i^-/s_i^+$  [244], описывающего способность электронной плотности атома изменяться при изменении количества электронов в системе (рис. 10, b).

Таким образом, результаты квантово-химических исследований показывают, что растворитель может существенно образом изменять реакционную способность сульфид-иона в растворе. Поэтому можно сделать вывод о том, что механизмы реакций на границах полупроводников и растворов электролита будут существенным образом зависеть от растворителя, используемого в электролите.

**3.1.3. Влияние растворителя на взаимодействие сульфид-иона с поверхностными атомами GaAs при адсорбции.** Рассмотрим для примера влияние растворителя на механизм взаимодействия сольватиро-



**Рис. 11.** Схема взаимодействия сольватированного водой или трет-бутанолом иона  $\text{HS}^-$  с атомами на поверхности  $\text{GaAs}(100)$ -( $2 \times 4$ ).

ванного иона  $\text{HS}^-$  с атомами на поверхности  $\text{GaAs}(100)$ -( $2 \times 4$ ) при адсорбции [242] (рис. 11). Гидратированный ион  $\text{HS}^-$  обладает низкой нуклеофильностью ( $\sim 1$ ), в то время как ион, сольватированный спиртом, — высокой (рис. 10, *b*). Заполненные оборванные связи, локализованные на поверхностных атомах мышьяка, являются нуклеофилами, в то время как незаполненные оборванные связи, локализованные на поверхностных атомах мышьяка, являются электрофилами (рис. 11).

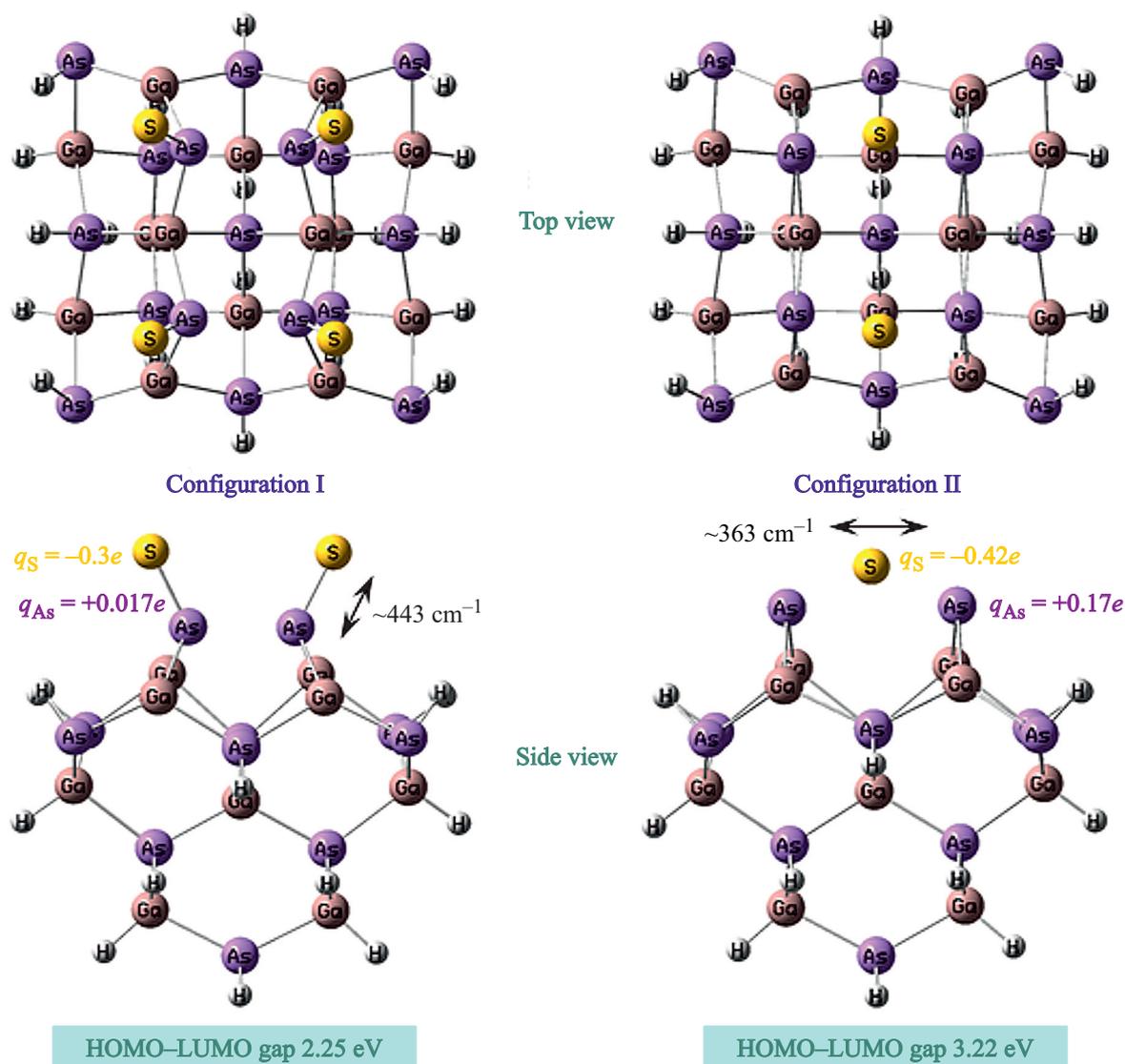
Гидратированный сульфид-ион является химически мягким по отношению и к нуклеофилам, и к электрофилам [240,241] (рис. 10, *a*). Поэтому он может с легкостью вступать в реакцию и с поверхностными атомами галлия, и с поверхностными атомами мышьяка с образованием ковалентных связей, поскольку электроны могут обобществляться между реагентами (рис. 11). С другой стороны, сульфид ион  $\text{HS}^-$ , сольватированный молекулами спиртов, обладает высокой нуклеофильностью (рис. 10) и соответственно является жестким по отношению к нуклеофилам (оборванным связям поверхностных атомов мышьяка). Соответственно он может с легкостью образовывать ковалентные связи с поверхностными атомами галлия, но не может принимать электроны с заполненных оборванных связей на поверхностных атомах мышьяка для образования ковалентных связей  $\text{As-S}$  (рис. 11). Однако взаимодействие сольватированных молекулами спиртов сульфид-ионов  $\text{HS}^-$  с поверхностными атомами мышьяка также возможно, но с более химически жесткими участками поверхности [245], поскольку принцип жестких и мягких кислот и оснований [236] применим и в локальной форме [246]. Согласно локальному принципу жестких и мягких кислот и оснований взаимодействие между молекулами будет происходить через участки, локальная мягкость которых близка. При таком взаимодействии по

механизму „жесткое–жесткое“ электроны практически не могут обобществляться между реагентами (рис. 11); следовательно, формирующиеся поверхностные связи  $\text{As-S}$  будут иметь преимущественно ионный характер.

Возможные состояния адсорбции атомов серы на поверхности  $\text{GaAs}(100)$ -( $2 \times 4$ ) исследовались методом квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности. Поверхность  $\text{GaAs}(100)$ -( $2 \times 4$ ) моделировалась с помощью кластера  $\text{As}_{18}\text{Ga}_{14}\text{H}_{20}$ , содержащего два димера  $\text{As-As}$  [242]. Атомы водорода добавлялись для насыщения объемных оборванных связей  $\text{As-Ga}$ . Такой кластер обладает такой же электронной структурой и конфигурацией оборванных связей на поверхности, как и реконструированная обогащенная мышьяком поверхность  $\text{GaAs}(100)$ -( $2 \times 4$ ) [247]. Поиск конфигураций адсорбции атомов серы проводился посредством помещения нескольких атомов серы в различные положения на кластере и последующей оптимизации геометрии с помощью поиска минимума полной энергии.

Были найдены две различных конфигурации адсорбции атомов серы на поверхности  $\text{GaAs}(100)$ -( $2 \times 4$ ) (рис. 12). В конфигурации I атомы серы связаны ковалентной связью с атомами мышьяка, составляющими поверхностные димеры  $\text{As-As}$ . Для каждого атома мышьяка димера требуется один атом серы. При этом его заряд составляет  $-0.31e$ , в то время как заряд каждого атома мышьяка из димера составляет  $+0.017e$ .

В конфигурации II (рис. 12) на каждый димер  $\text{As-As}$  адсорбируется по одному атому серы. Полная энергия конфигурации II меньше, чем полная энергия конфигурации I. Заряд атома серы в данной конфигурации составляет  $-0.42e$ , в то время как заряд каждого атома мышьяка из димера составляет  $+0.17e$ . Очевидно, что в этой конфигурации связи  $\text{As-S}$  являются более по-

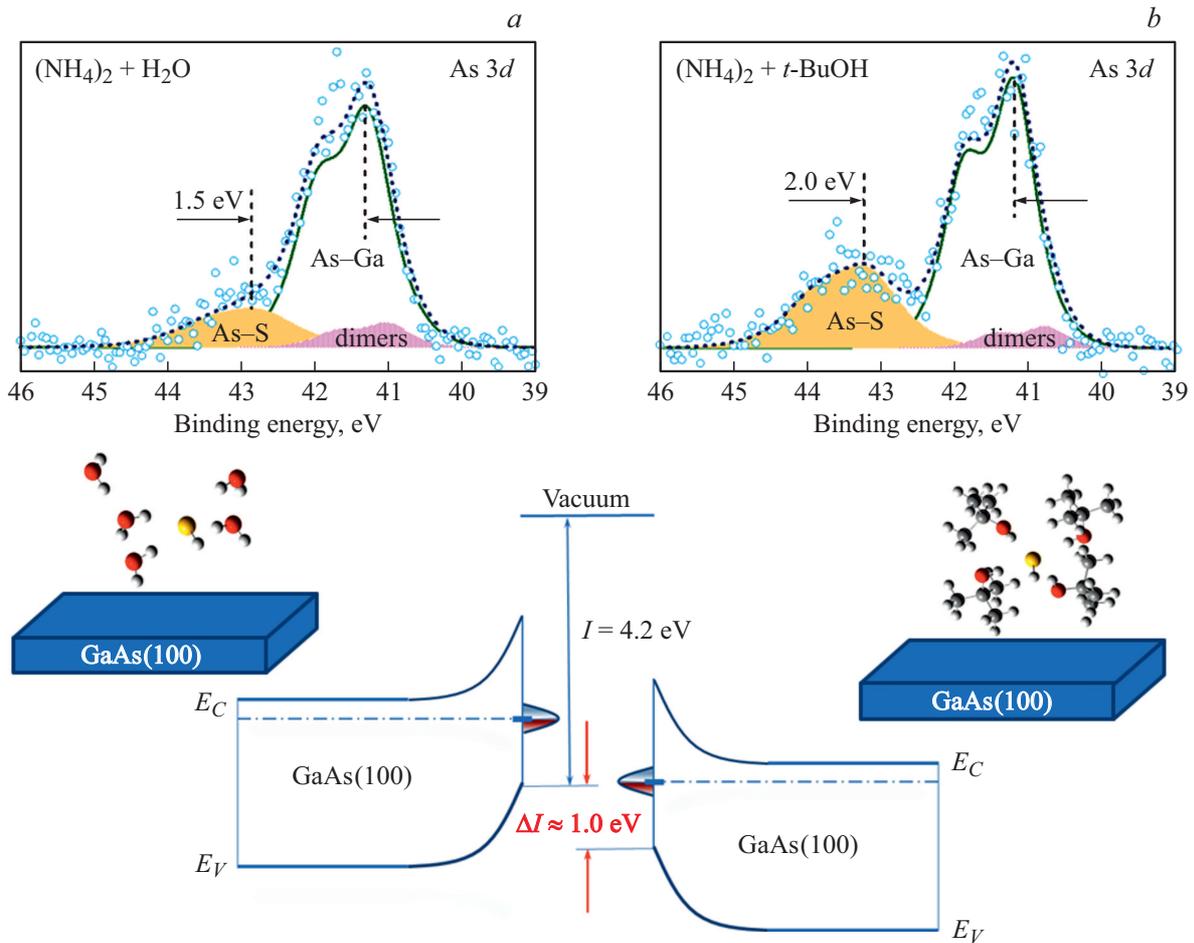


**Рис. 12.** Конфигурации адсорбции атомов серы на поверхности GaAs(100)-(2 × 4), рассчитанные в рамках теории функционала плотности, и соответствующие параметры электронной структуры [242]. Конфигурация I: связи As–S имеют преимущественно ковалентный характер; конфигурация II: связи As–S имеют преимущественно ионный характер. Показаны также рассчитанные частоты колебаний, соответствующие связям As–S.

лярными, а следовательно, и более ионными, чем связи As–S в конфигурации I.

Эти две атомные конфигурации обладают различной электронной структурой. В частности, можно рассмотреть разность энергий между орбиталями HOMO и LUMO, являющуюся мерой химической жесткости системы (14). Чем больше разность энергий между орбиталями HOMO и LUMO, тем ниже реакционная способность поверхности и, таким образом, поверхность более пассивирована с химической точки зрения. Согласно расчетам, разность энергий между орбиталями HOMO и LUMO для конфигурации I и конфигурации II составляет 2.25 и 3.22 эВ соответственно (рис. 12). Поэтому конфигурация II соответствует более эффективной пассивации поверхности GaAs(100).

Таким образом, можно предположить, что сульфид-ионы  $\text{HS}^-$ , сольватированные различными растворителями, будут взаимодействовать с различными участками поверхности GaAs(100), в результате чего будут формироваться адсорбционные слои различной конфигурации с уникальной для каждой конфигурации электронной структурой. В частности, ионный характер связей As–S, а также дипольный момент поверхности, т.е. энергия ионизации, должны зависеть от растворителя, из которого происходит адсорбция сульфид-ионов. Кроме того, при замене растворителя будет происходить изменение электростатического взаимодействия между адсорбирующимися ионами и поверхностью полупроводника в растворе из-за изменения его диэлектрической проницаемости. Это может привести к дополнитель-



**Рис. 13.** Спектры остовных уровней As 3d, а также энергетические диаграммы поверхности GaAs(100), измеренные после адсорбции сульфид-ионов из водного раствора сульфида аммония (a) и из раствора сульфида аммония в трет-бутиловом спирте. Экспериментальные данные взяты из работы [248].

ной модификации химических реакций, протекающих на границе полупроводника с раствором электролита, а следовательно, и к изменению свойств поверхности, формирующейся в результате адсорбции.

**3.1.4. Химические связи, формирующиеся на поверхности GaAs(100) при адсорбции ионов HS<sup>-</sup> из различных растворителей.** Влияние растворителя на изменение атомной структуры поверхности GaAs(100) при адсорбции сульфид-ионов HS<sup>-</sup> из растворов изучалось методами РФЭС и УФЭС (ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии) [248]. Исходная поверхность GaAs(100) приготавливалась путем бомбардировки ионами аргона и последующего отжига в условиях сверхвысокого вакуума при температуре 550°C. Приготовленная таким образом поверхность не содержала ни кислорода, ни углеродных загрязнений. Контакт чистой поверхности GaAs(100) с раствором осуществлялся в специальной электрохимической камере, продуваемой азотом, присоединенной непосредственно к шлюзовой камере установки фотоэлектронной спектроскопии [117,249]. Адсорбция сульфид-ионов HS<sup>-</sup>

осуществлялась путем нанесения на чистую поверхность GaAs(100) капли сульфидного раствора и выдержки в контакте в течение 10 мин. В качестве сульфидного раствора использовались растворы сульфида аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S) в воде (H<sub>2</sub>O), либо в одном из одноосновных спиртов, в частности в метаноле (CH<sub>3</sub>OH), изопропаноле (*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) и трет-бутаноле (*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH). Объемная концентрация сульфид-аммония в водном растворе составляла 25%, а в спиртовом растворе — 2–3%. Использовались только свежеприготовленные растворы.

После контакта чистой поверхности GaAs(100) с сульфидными растворами энергия связи объемных компонент остовных уровней мышьяка и галлия слабо увеличивалась (примерно на 0.05–0.1 эВ) после адсорбции сульфид-ионов из любого из рассматриваемых растворов, свидетельствуя о небольшом уменьшении приповерхностного изгиба зон после сульфидной обработки. При этом в спектрах остовных уровней мышьяка появлялась новая компонента, сдвинутая в сторону больших энергий связи относительно объемной компоненты As–Ga (рис. 13). При адсорбции сульфид-ионов

из водного раствора эта компонента в спектре уровня As 3d имела химический сдвиг  $\sim 1.5$  эВ (рис. 13, *a*). В спектрах, полученных после адсорбции сульфид-ионов из спиртовых растворов, химический сдвиг этой компоненты был заметно выше и зависел от растворителя [248]. В частности, после обработки раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в трет-бутиловом спирте эта компонента имела химический сдвиг  $\sim 2$  эВ (рис. 13, *b*). Следует отметить, что химический сдвиг компонент, связанных с оксидами мышьяка, должен быть существенно выше 2.6 эВ (рис. 2, *b*), поэтому даже при адсорбции сульфид-ионов из раствора на основе трет-бутанола данная компонента обусловлена исключительно сульфидами мышьяка.

Таким образом, видно, что свойства химических связей As–S, формирующихся при адсорбции сульфид-ионов на поверхности GaAs(100), зависят от растворителя, в котором происходит адсорбция. Более того, химические связи As–S, формирующиеся в результате адсорбции из различных растворителей, обладали различной устойчивостью к отжигу в сверхвысоком вакууме [242,248]. При отжиге поверхности GaAs(100), на которой сульфид-ионы были адсорбированы из водного раствора, компонента, соответствующая связям As–S, исчезала из спектров уровней мышьяка при температуре 300°C, а вместо нее появлялась новая компонента с химическим сдвигом  $\sim 0.55$  эВ, соответствующая элементарному мышьяку [37], в то время как компонента, соответствующая димерам мышьяка (рис. 13), полностью исчезала, свидетельствуя о разупорядочении поверхности полупроводника.

С другой стороны, при отжиге при температуре 300°C поверхности GaAs(100), на которой сульфид-ионы были адсорбированы из раствора на основе трет-бутилового спирта, компонента, обусловленная связями As–S, не исчезала, но ее химический сдвиг уменьшался с 2.0 до  $\sim 1.5$  эВ [242,248]. Полностью данная компонента пропадала только после отжига поверхности при температуре 400°C. Исчезновение данной компоненты сопровождалось возрастанием компоненты, соответствующей димерам мышьяка, в то время как никаких следов формирования элементарного мышьяка не наблюдалось.

Следует отметить, что связи Ga–S практически не формировались в процессе адсорбции сульфид-ионов, а проявлялись только после отжига поверхности в вакууме в результате разрыва связей As–S и реакции атомов галлия с освободившимися атомами серы [248].

Разный химический сдвиг компоненты спектра остонового уровня мышьяка, обусловленной связями As–S (рис. 13), свидетельствует о различной степени окисления поверхностных атомов мышьяка, а также о различной структуре адсорбционного слоя. По-видимому, каждая наблюдаемая компонента As–S представляет собой суперпозицию различных атомных конфигураций (например, представленных на рис. 12), и различный химический сдвиг отображает разные соотношения между долями „ковалентной“ (рис. 12, *a*) и „ионной“ (рис. 12, *b*) конфигураций.

Разная степень ионности связей As–S, сформировавшихся после адсорбции ионов  $\text{HS}^-$  на поверхности GaAs(100) из различных растворителей, приводила к соответствующему изменению энергии ионизации  $I$  поверхности полупроводника (рис. 13), характеризующей изменение дипольного момента поверхности. Энергия ионизации определялась из разности энергий между краем валентной зоны и краем вторичной электронной эмиссии в спектрах ФЭ, полученных с помощью ультрафиолетовой гелиевой лампы (He I,  $h\nu = 21.2$  эВ) [248]. Следует отметить, что отжиг сульфидированных поверхностей приводил к возрастанию энергии ионизации при исчезновении связей As–S и возникновении связей Ga–S. Однако при любой температуре отжига разность энергий ионизации поверхностей, обработанных водным сульфидным раствором и раствором на основе трет-бутилового спирта, оставалась равной  $\sim 1$  эВ [242,248].

Таким образом, при адсорбции на поверхности GaAs(100) ионов  $\text{HS}^-$  из различных растворителей формируются адсорбционные слои с разной атомной структурой, что при определенных условиях может приводить к изменению электронных свойств поверхности полупроводника. При этом степень ионности связей As–S и дипольный момент поверхности при адсорбции из водных растворов заметно меньше, чем при адсорбции из спиртовых растворов, что соответствует модели, схематически показанной на рис. 11 и 12.

## 3.2. Роль окислительно-восстановительных реакций при изменении электронной структуры поверхности полупроводника

### 3.2.1. Модификация электронной структуры поверхности полупроводника.

Как правило, поверхности полупроводников  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  (кроме поверхности (110), полученной посредством скола в сверхвысоком вакууме) характеризуются высокой плотностью ПС [19,250], возникающих вследствие нарушения пространственной периодичности, а также наличия посторонних атомов, ступеней, изломов, вакансий, и т.п. Чем ближе эти ПС к середине запрещенной зоны полупроводника, тем больший вклад они вносят в поверхностную безызлучательную рекомбинацию [251].

Поскольку поверхность полупроводника представляет собой совокупность атомов (т.е. в каком-то смысле сложную молекулу), индексы реакционной способности могут быть применимы и к поверхности полупроводника в целом. Электроотрицательность поверхности полупроводника может быть получена из уравнения (9) либо из аналогичного уравнения, записанного через ширину запрещенной зоны полупроводника  $E_g$ :

$$\chi = I - \frac{E_g}{2}. \quad (15)$$

Такой подход был предложен для объяснения механизма формирования барьеров Шоттки и гетеропереходов [252]. Однако такая формула не позволяет учесть

влияние типа проводимости, уровня легирования и наличия ПС на механизм химических реакций. С другой стороны, электроотрицательность — это химический потенциал электронов в системе (7). Поэтому целесообразно сопоставить электроотрицательность с положением уровня Ферми относительно уровня вакуума, т.е. с работой выхода полупроводника [245]. Применимость данного сопоставления была доказана экспериментально при изучении процессов переноса заряда между полупроводником и сульфид-ионом, адсорбирующимся из водного раствора сульфида натрия [253]. В частности, было установлено, что изменение работы выхода полупроводника в результате адсорбции прямо пропорционально исходному значению работы выхода полупроводника.

Согласно (9), химическая жесткость полупроводника должна быть равна половине ширины запрещенной зоны. Однако такое определение не позволяет рассматривать все химические процессы, протекающие на поверхности полупроводника, особенно включающие ПС. В зависимости от спектра ПС поверхность полупроводника может быть либо полупроводникового, либо металлического типов. На поверхности полупроводникового типа зоны вакантных и заполненных состояний разделены запрещенной зоной, в то время как на поверхности металлического типа имеется зона, частично заполненная электронами. Таким образом, глобальная жесткость поверхности полупроводникового типа должна равняться половине ширины поверхностной запрещенной зоны (которая, как правило, не совпадает с объемной запрещенной зоной). Очевидно, что глобальная жесткость поверхности металлического типа не может быть выражена таким образом. С другой стороны, глобальная мягкость металла равна плотности электронных состояний на уровне Ферми  $g(E_F)$  [254]. Соответственно глобальная жесткость полупроводниковой поверхности металлического типа может быть записана в виде

$$\eta_{sm}^m \approx \frac{1}{N_{SS}(E_F)}. \quad (16)$$

Таким образом, для снижения плотности ПС и скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации необходимо повысить химическую жесткость поверхности полупроводника, т.е. осуществить пассивацию поверхности. К такому результату может привести адсорбция химически жестких атомов, таких как халькогены или галогены, в то время как адсорбция мягких атомов металлов приводит к появлению дополнительных ПС в запрещенной зоне, т.е. к активации поверхности [255]. Химическая жесткость изолированного атома определяется его положением в Периодической таблице [256]. Атомы с полностью заполненными оболочками химически стабильны и поэтому слабо активны, т.е. являются химически жесткими.

При адсорбции атомов или молекул происходит перенос заряда между адсорбатом и поверхностными атомами полупроводника, в результате которого будет

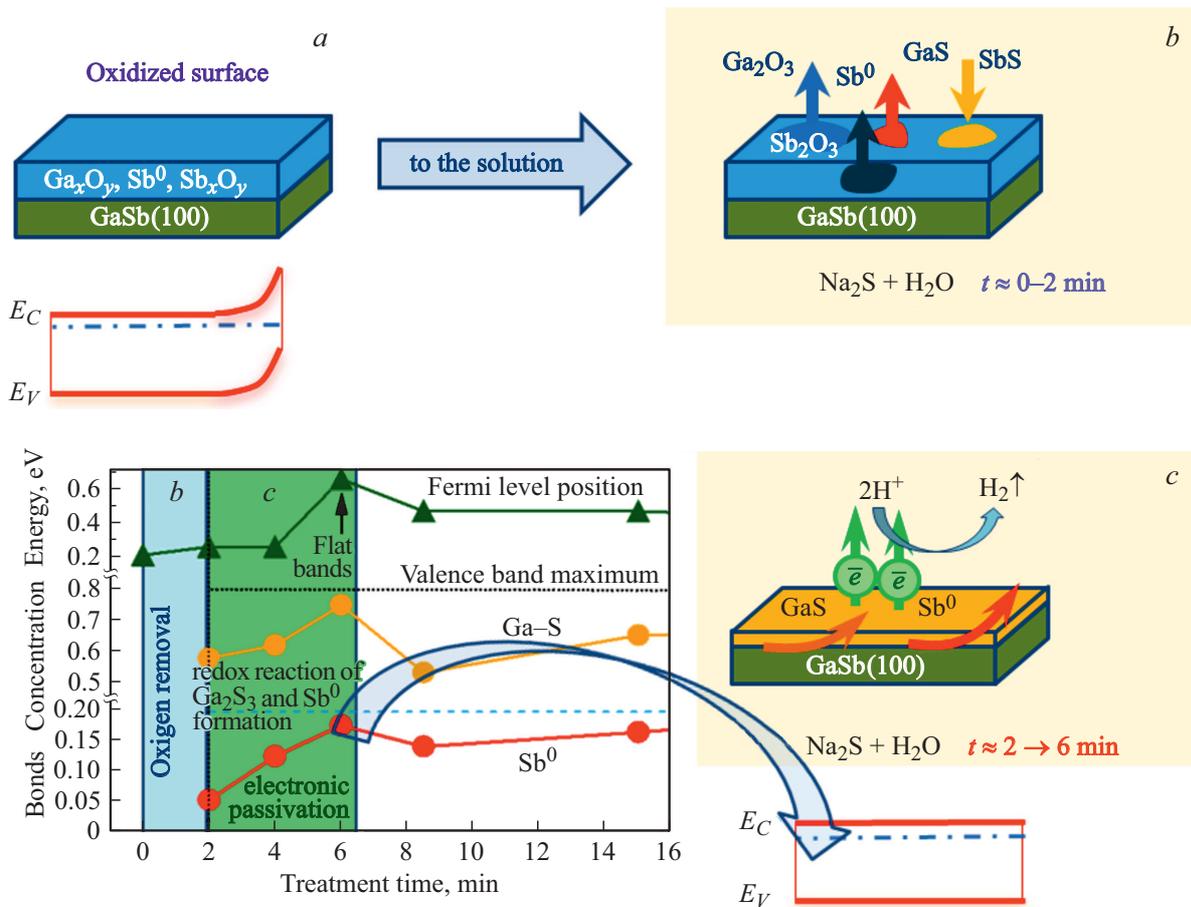
происходить изменение электроотрицательности полупроводника (работы выхода). Величина этого изменения будет определяться химической жесткостью полупроводника, а также электроотрицательностью и химической жесткостью адсорбата [253]. В свою очередь, изменение работы выхода полупроводника при адсорбции будет складываться из изменения энергии ионизации полупроводника, определяемого изменением дипольного момента поверхности, и изменения приповерхностного изгиба зон, обусловленного модификацией спектра ПС [257].

**3.2.2. Окислительно-восстановительные реакции при формировании сульфидного покрытия.** Для модификации спектра ПС необходимо, с одной стороны, убрать причины возникновения ПС в запрещенной зоне, а с другой стороны, необходимо убрать заряд с этих ПС. Формирование сульфидного покрытия на поверхности полупроводника  $A^{III}B^V$  при контакте с сульфидным раствором может происходить путем окислительно-восстановительной реакции, аналогичной (4) [228]. При этой реакции происходит окисление поверхностных атомов полупроводника и восстановление протонов в растворе. Несмотря на то что сульфидные растворы являются слабощелочными,  $(NH_4)_2S$ , или сильнощелочными,  $Na_2S$ , присутствие протонов на границе полупроводник/раствор не исключается вследствие диссоциации молекул амфипротонного растворителя на поверхности полупроводника [118,119,121,258–260]. Для протекания реакции необходимо, чтобы определенное количество электронов ( $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) перешло из полупроводника в раствор. Эти электроны могут выходить либо из зоны проводимости, либо с ПС полупроводника.

В качестве примера такой реакции можно рассмотреть формирование сульфидного покрытия на поверхности GaSb(100) при контакте с 1М водным раствором сульфида натрия  $Na_2S$  [69]. Исследования проводились методом РФЭС посредством изучения изменения химического состава и электронной структуры поверхности полупроводника при контакте с раствором в течение различного времени.

Исходная поверхность GaSb(100) была покрыта слоем естественного окисла, толщина которого составляла  $d \approx 5 \text{ нм}$  (рис. 14, а). Слой окисла состоял из оксидов сурьмы  $Sb_2O_3$  и  $Sb_2O_5$ , элементарной сурьмы  $Sb^0$ , оксидов галлия GaO и  $Ga_2O_3$ , а также смешанных оксидов  $Ga(SbO_3)_3$  и  $GaSbO_4$ .

Исследование содержания кислорода в сурьмянистых соединениях методом РФЭС затруднительно, поскольку сигнал ФЭ остоного уровня O 1s перекрывается с сигналом ФЭ остоного уровня Sb  $3d_{5/2}$  оксидов сурьмы. Поэтому содержание кислорода на поверхности GaSb(100) оценивалось посредством интегрирования оже-пика O KL<sub>23</sub>L<sub>23</sub>. Уже после обработки поверхности GaSb(100) в 1М водном растворе сульфида натрия в течение 2 мин интенсивность сигнала оже-пика кислорода упала в  $\sim 6$  раз, а в обзорных спектрах появились пики ФЭ серы. Дальнейшее увеличение времени обработки



**Рис. 14.** Схематическое изображение покрытой слоем естественного окисла поверхности GaSb(100) до (a) и после (b, c) приведения в контакт с 1M водным раствором сульфида натрия. b — стадия удаления слоя естественного окисла и формирования первичного сульфидного покрытия; c — стадия электронной пассивации в результате окислительно-восстановительного формирования сульфидов галлия и элементарной сурьмы. Показаны: структура зон покрываемой поверхности GaSb(100) (a) и структура зон сульфидированной поверхности GaSb(100), сформированной после завершения окислительно-восстановительного процесса электронной пассивации (c). На вставке (слева внизу) показан масштаб времени для стадий (b) и (c), зависимости поверхностных концентраций сульфида галлия и элементарной сурьмы от времени обработки, а также положения уровня Ферми на поверхности относительно краев зон GaSb.

поверхности не приводило к заметному изменению интенсивности оже-сигнала кислорода.

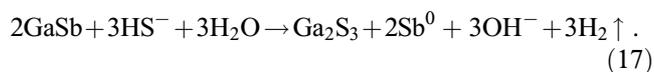
Исходная покрываемая слоем оксидов поверхность GaSb(100) была слегка обогащена галлием, однако уже после кратковременной обработки в 1M водном растворе  $Na_2S$  поверхность стала обогащенной сурьмой. При этом компонентный состав поверхности существенно изменился: появились сульфид сурьмы  $SbS$  и сульфид галлия, в то время как оксиды галлия и сурьмы практически исчезли, а количество элементарной сурьмы уменьшилось более чем на порядок. Таким образом, на первой стадии взаимодействия поверхности GaSb(100) с раствором (в течение первых  $\sim 2$  мин контакта) происходило практически полное удаление слоя естественного окисла и формирование тонкого слоя, состоящего из остаточных оксидов и сульфидов галлия и сурьмы (рис. 14, b).

Более длительная выдержка поверхности GaSb(100) в растворе (до 6 мин) приводила к формированию до-

полнительного количества элементарной сурьмы и сульфидов галлия (рис. 14, c), а также к переокислению атомов сурьмы, проявляющемуся в виде небольшого возрастания интенсивности компонент, обусловленных оксидами сурьмы. При этом концентрация сульфида сурьмы оставалась неизменной на этой стадии реакции, т.е. формирование элементарной сурьмы и оксидов сурьмы на этой стадии происходило непосредственно за счет антимида галлия. Оксиды сурьмы исчезли практически полностью после обработки в растворе в течение 6 мин и вместо них появилась компонента, обусловленная сульфидом сурьмы  $Sb_2S_3$ .

Таким образом, на этой стадии происходило изменение степени окисления поверхностных атомов сурьмы с  $-3$  (GaSb) до  $0$  (элементарная сурьма), или даже до  $+3$  ( $Sb_2O_3$ ). Это означает, что на этой стадии должны протекать окислительно-восстановительные процессы. Возможную реакцию одновременного формирования

элементарной сурьмы и сульфида галлия можно записать следующим образом [69]:



Согласно этой реакции, избыточные электроны с окисляющихся поверхностных атомов сурьмы переходят на протоны раствора, отщепившиеся от молекул воды и/или ионов  $\text{HS}^-$  на границе полупроводника с раствором.

Данный окислительно-восстановительный процесс сопровождался также модификацией электронных свойств поверхности GaSb(100). На исходной покрытой слоем естественного окисла поверхности GaSb(100) уровень Ферми располагался примерно в середине запрещенной зоны полупроводника (несколько ближе к краю валентной зоны) [58,69], как показано на рис. 3 и 14. Удаление слоя окисла в течение первых 2 мин выдержки в растворе не приводило ни к существенному изменению положения уровня Ферми [69], ни к возрастанию интенсивности ФЛ GaSb(100) [69,261], свидетельствуя о том, что ответственные за безызлучательную рекомбинацию ПС не изменялись на этой стадии. Интенсивность ФЛ GaSb(100) начинала возрастать [69,261] при протекании реакции (17), свидетельствуя о существенной модификации ПС, ответственных за безызлучательную рекомбинацию. Удаление электронов с ПС в раствор, сопровождающееся перестройкой химических связей на поверхности в процессе реакции (17), приводило к снижению плотности ПС и скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации.

После завершения окислительно-восстановительной реакции (17) плотность ПС снижалась так, что изгиб зон на поверхности GaSb(100) практически исчезал и зоны становились плоскими [69] вследствие перезакрепления уровня Ферми, вызванного формированием заметного количества сульфидов галлия и элементарной сурьмы (рис. 14, *с*). Таким образом, окислительно-восстановительные процессы на поверхности полупроводника, приводящие к выводу электронов с ПС в раствор, могут вызывать существенную модификацию электронной структуры поверхности полупроводника, в частности изменение приповерхностного изгиба зон и снижение скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации.

С другой стороны, при еще более длительной выдержке GaSb(100) в растворе свойства полупроводника деградировали: наблюдалось ухудшение фотолуминесцентных характеристик [261] и восстановление приповерхностного изгиба зон [69]. Эти эффекты могут быть обусловлены, например, гидролизом сульфидного покрытия в щелочной среде раствора [69].

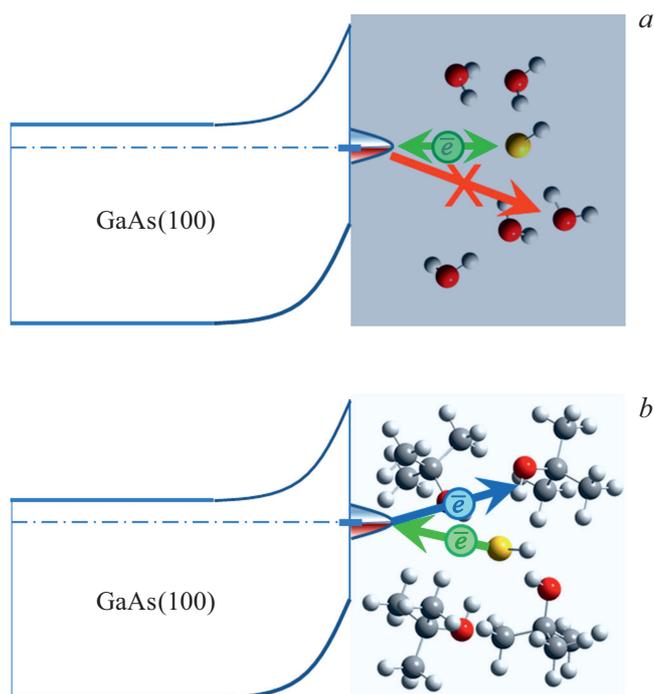
Следует отметить, что в других сульфидных растворах могут наблюдаться совсем другие реакции [262]. Так, например, при обработке GaSb(100) в 4%-м растворе сульфида аммония в изопропиловом спирте элементарный мышьяк вообще не регистрировался на поверхности, и поверхностные атомы сурьмы после быстрого

удаления слоя естественного окисла окислялись до  $\text{SbS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и даже  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , концентрация которых все время увеличивалась по мере возрастания времени обработки поверхности [262]. При обработке же поверхности в 4%-м водном растворе сульфида аммония окислительно-восстановительные процессы не наблюдались: концентрация элементарной сурьмы оставалась неизменной при любом времени обработки поверхности, а формирование сульфидов сурьмы происходило по механизму реакций замещения серой кислорода в оксидах сурьмы. При этом обработка поверхности GaSb(100) в растворах  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  приводила к сильной зависимости стехиометрии поверхности от времени обработки [262], в отличие от обработки в водном растворе  $\text{Na}_2\text{S}$ , где соотношение концентраций Ga/Sb на поверхности оставалось в пределах 0.6–0.7 при любом времени обработки поверхности сульфидным раствором [69]. Кроме того, при длительной обработке в 4%-м водном растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  наблюдалось переокисление поверхности с повторным образованием оксидов галлия  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}(\text{SbO}_3)_3$  [262].

### 3.2.3. Влияние растворителя на перенос заряда из полупроводника в раствор.

Растворитель может оказывать существенное влияние на механизм и кинетику реакций, сопровождаемых переносом заряда между реагентами. В частности, сольватная оболочка вокруг иона может изменять его реакционную способность, а также окислительно-восстановительные свойства [233,263,264], что наиболее существенно будет проявляться в растворителях, молекулы которых способны образовывать водородные связи как между собой, так и с растворенными ионами [240–242]. Рассмотрим влияние растворителя на перенос заряда между состояниями на поверхности GaAs(100) и сульфидными растворами.

Уровень Ферми на поверхности *n*-GaAs(100) закреплен на ПС акцепторного типа [19,250], захватывающих электроны из приповерхностного объема полупроводника, что приводит к его обеднению и появлению изгиба зон на поверхности (рис. 1). Так как плотность ПС довольно высока, то, в соответствии с (16), химическая мягкость системы ПС будет тоже велика, т.е. эти состояния можно рассматривать как мягкие нуклеофилы. Соответственно реакционная способность сульфид-иона по отношению к этим состояниям будет описываться локальной мягкостью нуклеофильной атаки  $s^+$ . Локальная мягкость нуклеофильной атаки  $s^+$  гидратированного сульфид-иона довольно велика (рис. 10, *а*), в то время как входящие в состав гидратной оболочки молекулы воды не могут ни принимать, ни отдавать электроны в ходе химических реакций [240,241] (рис. 15, *а*). Кроме того, было показано, что наличие акцепторов электронов в сульфидном растворе необходимо для достижения электронной пассивации ПС полупроводника [265]. В качестве акцепторов электронов могут выступать протоны [69], однако для обеспечения эффективного переноса электронов с ПС на протоны необходимо согласование энергии состояний с окислительно-восстановительным



**Рис. 15.** Схема переноса заряда между сольватированным сульфид-ионом  $\text{HS}^-$  и акцепторными ПС  $n\text{-GaAs}(100)$  в водном (а) и спиртовом (б) сульфидных растворах.

потенциалом водорода в растворе [228]. При этом в процессе восстановления протонов могут участвовать и электроны зоны проводимости полупроводника (например, в полупроводнике  $p$ -типа проводимости), если их энергия будет лучше соответствовать потенциалу водорода в растворе.

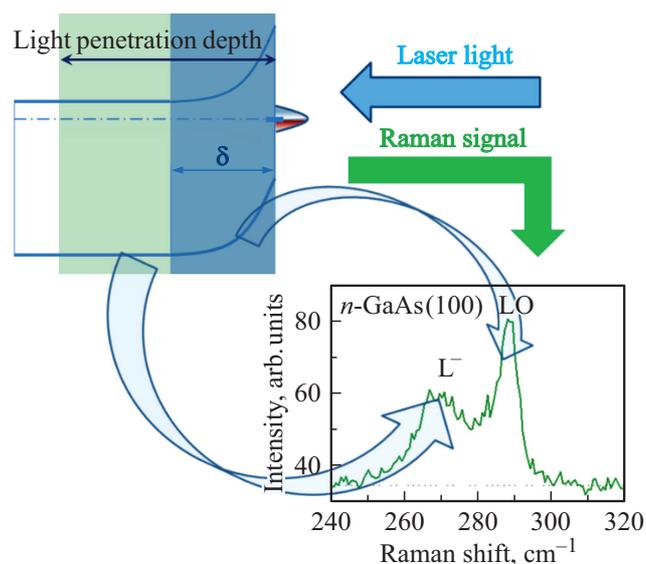
С другой стороны, сольватированные молекулами спиртов сульфид-ионы могут только отдавать электроны, но не могут принимать их в ходе химических реакций (рис. 10, *b*), в то время как составляющие сольватную оболочку молекулы спиртов, наоборот, могут принимать электроны, но не могут их отдавать [240,241]. Поэтому молекулы спиртов сольватной оболочки могут выступать в качестве акцепторов электронов и заряд ПС может переходить в раствор, где будет участвовать в восстановлении молекул растворителя (рис. 15, *b*). Затем ПС может захватить другой электрон из приповерхностной области полупроводника, но может также и исчезнуть или изменить энергию вследствие формирования связи поверхностного атома полупроводника с сульфид-ионом. При этом имеющийся приповерхностный обедненный слой полупроводника будет затруднять захват электронов из объема полупроводника, поэтому модификация ПС вследствие взаимодействия с сульфид-ионом более вероятна [31].

Таким образом, взаимодействие поверхности  $\text{GaAs}(100)$  со спиртовыми сульфидными растворами должно приводить к существенному снижению локализованного на ПС заряда и, как следствие, к уменьшению

ширины обедненной области на поверхности полупроводника и к снижению скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации. При взаимодействии же поверхности с водным сульфидным раствором эти эффекты должны быть менее выражены [31,240,242].

### 3.2.4. Влияние адсорбции ионов $\text{HS}^-$ из различных растворителей на электронные свойства поверхности $\text{GaAs}(100)$ .

В качестве электронных свойств поверхности рассматривались ширина приповерхностной обедненной области  $\delta$  (рис. 1, 16) и скорость поверхностной безызлучательной рекомбинации. Изменение ширины приповерхностной обедненной области  $\text{GaAs}(100)$  после адсорбции ионов  $\text{HS}^-$  из различных растворов исследовалось с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановской спектроскопии) [242,266–268]. Спектры возбуждались различными линиями аргонового лазера: зеленой, с длиной волны 514.5 нм (глубина проникновения излучения в  $\text{GaAs} \sim 108$  нм [269]), или синей, с длиной волны 457.9 нм (глубина проникновения излучения в  $\text{GaAs} \sim 51$  нм [269]). Спектры измерялись в геометрии обратного рассеяния, что позволяло наблюдать рассеяние как на продольных оптических фононах (LO), так и на спаренной фонон-плазмонной моде [270]. При измерении в такой геометрии в спектрах комбинационного рассеяния  $\text{GaAs}(100)$  отчетливо видны два пика (рис. 16). Пик LO ( $291.3 \text{ см}^{-1}$ ) обусловлен рассеянием на продольных оптических фононах в приповерхностной обедненной области. Пик  $L^-$  ( $268.6 \text{ см}^{-1}$ ) обусловлен рассеянием на спаренной фонон-плазмонной моде в объеме полупроводника, где имеются свободные но-



**Рис. 16.** Принцип определения глубины приповерхностной обедненной области методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии). Для примера приведен типичный спектр покрытой слоем окисла поверхности  $n\text{-GaAs}(100)$  ( $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), измеренный при возбуждении светом с длиной волны 457.9 нм [268].

сители заряда. Ширина приповерхностной обедненной области до и после обработки в различных сульфидных растворах оценивалась из соотношения интенсивностей пиков LO и L<sup>-</sup> [271,272].

Оказалось, что после обработки поверхностей *n*- или *p*-GaAs(100) в водном сульфидном растворе спектр комбинационного рассеяния изменялся незначительно, свидетельствуя о том, что ширина приповерхностной области пространственного заряда и соответственно заряд ПС остаются практически неизменными. Напротив, после обработки поверхностей спиртовыми сульфидными растворами пик LO существенно уменьшался относительно пика L<sup>-</sup> и, следовательно, заряд на ПС полупроводника существенно уменьшается вследствие перехода в раствор. Более того, соотношение интенсивностей LO/L<sup>-</sup>, а значит, и глубина обедненной области  $\delta$  были тем меньше, чем ниже была диэлектрическая проницаемость сульфидного раствора (рис. 17). Так, например, после обработки поверхности раствором сульфида аммония в трет-бутиловом спирте глубина обедненной области как *n*-, так и *p*-GaAs(100), уменьшилась в  $\sim 1.5$  раза.

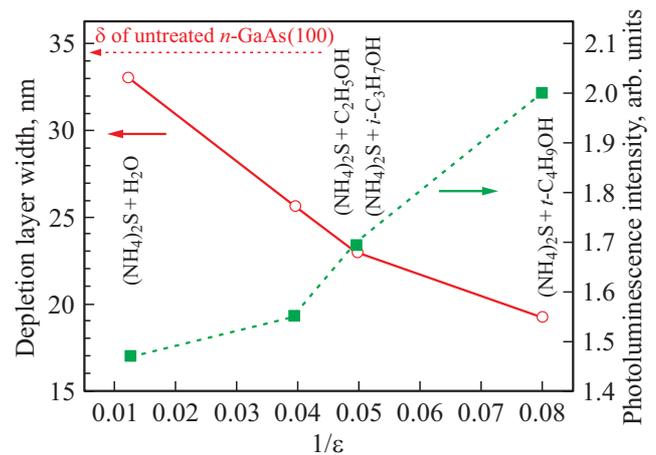
Следует отметить, что полученные из спектров комбинационного рассеяния значения глубины приповерхностной обедненной области позволяют рассчитать величину приповерхностного потенциального барьера в сульфидированном *n*-GaAs(100) по формуле

$$V_s = \frac{eN_D\delta^2}{2\epsilon_0\epsilon_s}, \quad (18)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $N_D$  — концентрация доноров в GaAs,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\epsilon_s$  — статическая диэлектрическая проницаемость GaAs ( $\epsilon_s = 13.1$ ). Однако для *p*-GaAs(100) формула (18) неприменима, поскольку уменьшение ширины приповерхностной области пространственного заряда при сульфидировании в спиртовом растворе сульфида аммония, согласно данным УФЭС [273], сопровождается увеличением приповерхностного потенциального барьера.

Величины глубины обедненной области и, следовательно, величины приповерхностного барьера сульфидированного *n*-GaAs(100), рассчитанные по формуле (18), коррелируют с интенсивностью ФЛ сульфидированного полупроводника (рис. 17). Более того, эти величины находятся в прямой зависимости от реакционной способности иона серы в растворе при рассмотрении одновременно растворов сульфида натрия и сульфида аммония в различных растворителях наряду с раствором S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в CCl<sub>4</sub> [268].

Таким образом, при обработке поверхности GaAs(100) сульфидными растворами происходит модификация спектра ПС полупроводника, степень которой зависит от состава раствора и реакционной способности ионов серы в растворе. Наблюдаемое возрастание



**Рис. 17.** Зависимости глубины приповерхностной обедненной области и интенсивности ФЛ *n*-GaAs(100) с концентрацией доноров  $N_D = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , сульфидированного в различных растворах сульфида аммония, от обратной диэлектрической проницаемости растворителя. За единицу интенсивности ФЛ принята интенсивность ФЛ нессульфидированного полупроводника. Используются данные из [268].

интенсивности ФЛ свидетельствует о снижении скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации полупроводника после сульфидной обработки.

Исследование влияния химической обработки сульфидными растворами на скорость поверхностной рекомбинации GaAs(100) проводилось посредством фемтосекундной спектроскопии видимой накачки и инфракрасного зондирования [274]. Данный метод является предпочтительным для отслеживания динамики свободных носителей в полупроводнике, поскольку они поглощают инфракрасный свет [275].

Кривые затухания поглощения имели сложную не экспоненциальную форму. Они моделировались с помощью решения одномерного диффузионного уравнения [276] для получения значений скорости поверхностной рекомбинации.

Наилучшее согласие результатов математического моделирования с экспериментальными данными для исходной покрытой слоем окисла поверхности *n*-GaAs(100) достигалось при значении скорости поверхностной рекомбинации  $2 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ . Данное значение скорости поверхностной рекомбинации соответствует ранее опубликованным данным по поверхностной рекомбинации *n*-GaAs(100) с аналогичным уровнем легирования [251,277,278]. Обработка поверхности *n*-GaAs(100) в водном растворе сульфида аммония приводила к снижению скорости поверхностной рекомбинации в  $\sim 1.6$  раза, а обработка в растворе сульфида аммония в изопропиловом спирте — в 3.3 раза, до  $6.5 \cdot 10^4 \text{ см/с}$  [274].

Таким образом, обработка *n*-GaAs(100) спиртовым раствором сульфида аммония приводит к более эффективной электронной пассивации поверхности, чем

обработка водным раствором сульфида аммония. Этот результат согласуется с результатами ФЛ [208,209,268] и спектроскопии комбинационного рассеяния [266–268], согласно которым обработка поверхности *n*-GaAs(100) водным раствором сульфида аммония приводила к некоторому возрастанию интенсивности ФЛ полупроводника без изменения ширины приповерхностной обедненной области, в то время как при обработке поверхности спиртовым раствором сульфида аммония наблюдались и существенное возрастание интенсивности ФЛ *n*-GaAs(100), и заметное уменьшение ширины приповерхностной обедненной области (т.е. плотности заполненных ПС). Эти эффекты связаны с различной эффективностью вывода электронов с ПС полупроводника в раствор в ходе реакции формирования сульфидного покрытия вследствие различной нуклеофильности гидратированных сульфид-ионов  $\text{HS}^-$  в водном растворе и сольватированных молекулами спиртов сульфид-ионов  $\text{HS}^-$  в спиртовых растворах [31,240–242,274].

Таким образом, модификация поверхности полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  растворами электролитов представляет собой очень сложный физико-химический процесс, включающий в себя адсорбцию и десорбцию, разрыв и формирование химических связей различной геометрии, а также перенос заряда между полупроводником и раствором, в результате чего происходит изменение спектра ПС полупроводника и модификация атомной и электронной структуры поверхности. Растворитель, в котором происходит реакция, может оказывать существенное влияние на реакциюную способность ионов в растворе и, как следствие, на механизм их взаимодействия с поверхностными атомами и электронными состояниями полупроводника. Поэтому смена растворителя может позволить осуществить управляемую модификацию полупроводниковых поверхностей и интерфейсов для придания им требуемых электронных и физико-химических свойств.

## 4. Модификация характеристик полупроводниковых приборных структур растворами электролитов

### 4.1. Модификация наноструктур

Полупроводниковыми наноструктурами считаются структуры, размеры которых в одном или нескольких измерениях не превышают 100 нм. В частности, к ним относятся так называемые нанолиты [279], нанопроволоки [280,281] и нанокристаллы (квантовые точки) [282] (рис. 18). При этом формы нанокристаллов или сечения нанопроволок могут быть практически любыми, в зависимости от кристаллической решетки материала и технологии получения. В настоящее время полупроводниковые наноструктуры широко используются в качестве транзисторов, фотодетекторов, светодиодов и лазеров, детекторов терагерцового и рентгеновского

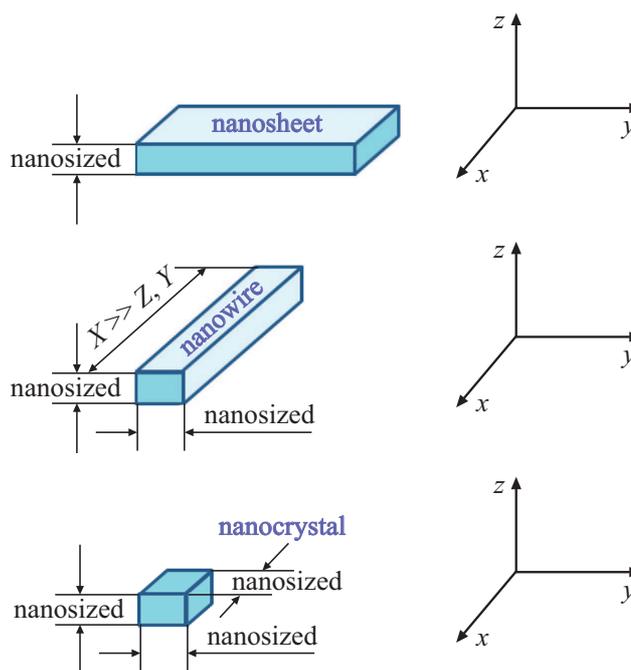


Рис. 18. Схематическое изображение различных типов полупроводниковых наноструктур.

излучения, туннельных переходов, устройств преобразования солнечной энергии, биосенсоров и ряда других устройств [281].

Очевидно, что в полупроводниковых наноструктурах свойства поверхности играют определяющую роль, поскольку доля объемного материала в них, как правило, мала. Так, например, в тонких нанопроволоках существует проблема обеднения носителями заряда из-за наличия высокой плотности ПС [283]. Глубина обедненной области (рис. 1) в сильно легированных полупроводниках  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  обычно составляет несколько десятков нанометров, а в слабо легированных может достигать нескольких микрометров. В результате обедненная область может перекрывать весь объем нанопроволоки. Кроме того, безызлучательная рекомбинация на ПС может существенно снизить время жизни фотовозбужденных носителей заряда, что может приводить, например, к снижению эффективности солнечных элементов [280]. В этой связи проблема электронной пассивации поверхности приобретает острую актуальность, особенно для тонких нанопроволок, толщиной  $< 150$  нм.

Одной из первых попыток химической пассивации поверхности нанопроволок была фотохимическая пассивация нанопроволок InP раствором оксида триоктилфосфина (ТОПО) в бутаноле с добавлением плавиковой кислоты [284]. В таком растворе под действием света происходил окислительный разрыв связей In–P с участием фотогенерированных дырок валентной зоны и присоединение молекул ТОПО к оборванным связям индия. В результате такой пассивации было достигну-

то существенное возрастание интенсивности ФЛ нанопроволок.

Для электронной пассивации нанопроволок использовались и другие органические растворы. В частности, для пассивации массива нанопроволок полупроводников  $A^{III}B^V$  использовался раствор серы в олиламин [285,286], а также растворы различных тиолов [287–289]. Такая пассивация также позволила добиться существенного улучшения электронных характеристик наноструктур.

Еще одним методом пассивации нанопроволок GaAs была нитридизация гидразин-сульфидным раствором [290]. После такой обработки поверхность нанопроволоки покрывалась слоем GaN [129], благодаря чему плотность ПС снизилась в 6 раз, что привело к существенному увеличению проводимости и интенсивности ФЛ нанопроволок. Кроме того, улучшенные электронные характеристики поверхности оставались стабильными при выдержке пассивированных нанопроволок на воздухе в течение 6 месяцев.

Во многих случаях для пассивации нанопроволок используются растворы сульфида аммония. Водные растворы сульфида аммония использовались, например, для пассивации нанопроволок GaAs [291,292], InGaAs/InP [178] и InAs [289,293–295]. Отмечалось, правда, что при пассивации нанопроволок GaAs электронные свойства деградируют при выдержке на воздухе в течение нескольких дней [292]. Несколько более стабильными были электронные свойства нанопроволок InAs [289]. Проблема может быть решена путем защиты пассивированных поверхностей слоем диэлектрика [178].

Для повышения эффективности пассивации нанопроволок  $p$ -InP использовались растворы сульфида аммония в воде, метаноле и изопропиловом спирте [179]. Было показано, что водный раствор сульфида аммония не оказывал влияния на фотолуминесцентные свойства нанопроволок, в то время как обработка раствором сульфида аммония в изопропиловом спирте приводила к существенному возрастанию интенсивности ФЛ, т. е., как и в случае пассивации поверхности GaAs(100) [208,209], наибольший эффект достигался в растворах с меньшей диэлектрической проницаемостью. Раствор сульфида аммония в изопропиловом спирте использовался и для пассивации арсенид-галлиевых нанопроволок [180,215]. В частности, с помощью такой пассивации удалось снизить плотность ПС в  $\sim 4$  раза, в результате чего проводимость нанопроволок увеличилась на 2 порядка. Эти результаты были даже несколько лучше достигнутых с помощью пассивации эпитаксиальным слоем широкозонного полупроводника AlInP. Следует отметить, что при выдержке на воздухе электронные свойства пассивированных нанопроволок быстро деградировали, но при нанесении защитного эпоксидного покрытия удалось существенно повысить долговечность электронных свойств.

Кроме того, раствор сульфида аммония в изопропиловом спирте использовался для модификации однофотонного излучателя, выполненного на основе квантовой точки GaAs, встроенной в нанопроволоку GaAsP [296]. Применение такой пассивации позволило существенно повысить интенсивность оптического сигнала квантовой точки за счет снижения плотности ПС и в результате, в частности, удалось существенно повысить предельную температуру антигруппировки фотонов [297].

Был проведен сравнительный анализ различных методов пассивации нанопроволок. В частности, было показано, что пассивация нанопроволок InAs водным раствором сульфида аммония приводит к более существенному возрастанию интенсивности ФЛ, чем пассивация раствором октадецилтиола ( $C_{18}H_{38}S$ ) [289]. В то же время при пассивации светодиодов, изготовленных из нанопроволок InGaN/GaN, раствор сульфида аммония в изопропиловом спирте не приводил к существенному снижению скорости поверхностной рекомбинации, тогда как раствор октадецилтиола обеспечивал эффективную пассивацию ПС [298]. Следует, однако, отметить, что в более ранней работе, выполненной другой научной группой, показано: пассивация аналогичных структур раствором сульфида аммония в изопропиловом спирте приводит к заметному снижению токов утечки и повышению интенсивности электролюминесценции вследствие снижения скорости поверхностной рекомбинации [169].

Нанокристаллы (квантовые точки) (рис. 18) активно используются в электронике и биомедицинских применениях. Зонная структура и ширина запрещенной зоны квантовой точки определяются главным образом ее размером [282]. Квантовые точки бывают двух типов: коллоидные [299,300] и эпитаксиальные [301,302]. Для пассивации коллоидных квантовых точек InP и InAs, формируемых в растворах оксида триоктилфосфина, используется, как правило, травление растворами HF или  $NH_4F$  [299,303,304]. Такая обработка приводит к фотохимическому удалению оборванных связей поверхностных атомов фосфора (мышьяка) и к последующей пассивации поверхностных атомов индия лигандами оксида триоктилфосфина [305].

Эпитаксиальные квантовые точки являются неотъемлемой частью современных лазеров и детекторов инфракрасного излучения [301,302]. Такие квантовые точки не нуждаются в специальной пассивации, поскольку формируются в едином эпитаксиальном процессе с окружающими их слоями. Однако в последние годы активно ведутся исследования поверхностных квантовых точек InGaAs в качестве чувствительных молекулярных сенсоров вследствие зависимости их излучения от состава окружающей среды и одновременно возможности их интеграции в электронные и фотонные полупроводниковые устройства [306–308]. Пассивация водным раствором сульфида аммония может оказывать существенное влияние на оптические свойства таких структур [307]. С одной стороны, водный раствор сульфида аммония медленно травит поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$

со скоростью несколько нм/ч [309]. Если для обычных полупроводниковых поверхностей это, как правило, несущественно, то для квантовых точек, диаметр которых составляет несколько нанометров, обработка поверхности сульфидным раствором наряду с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации приводит к уменьшению размера квантовых точек и, как следствие, к сдвигу спектра излучения в коротковолновую область [307].

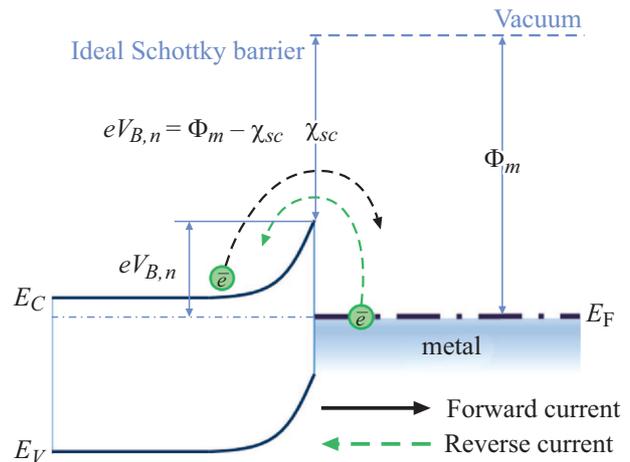
Еще одним применением модификации поверхности в технологии наноструктур является подготовка поверхности подложки  $A^{III}B^V$  для последующего нанесения наночастиц из растворов. В частности, такая подготовка была использована для подложки InP(100) перед нанесением нанопластинок PbS из раствора [310]. Было показано, что благодаря пассивации между подложкой и нанопластинами формируется резкий кристаллический интерфейс, свободный от ИС и дефектов.

Таким образом, растворы электролитов могут быть эффективно использованы для модификации электронных характеристик наноструктур, изготовленных на основе полупроводников  $A^{III}B^V$ . При этом, как и в случае модификации поверхностей полупроводников  $A^{III}B^V$  (разд. 3), состав раствора может в существенной степени определять степень модификации электронных свойств наноструктур.

#### 4.2. Модификация контактов полупроводник/металл (барьеры Шоттки)

Важным элементом многих современных транзисторов, фототранзисторов, полевых транзисторов и солнечных элементов являются поверхностно-барьерные контакты полупроводник/металл. Основным свойством контакта полупроводник/металл является высота барьера Шоттки  $eV_B$  (рис. 19), определяющая транспорт основных носителей заряда через интерфейс. Из-за большой электропроводности металла электрическое поле в него не проникает и разность потенциалов создается в приповерхностной области полупроводника. При приложении электрического смещения к контакту полупроводник/металл электрическое поле в приповерхностной области будет изменяться: при приложении прямого смещения поле будет уменьшаться и ток из полупроводника в металл будет экспоненциально возрастать. Напротив, при приложении обратного смещения поле будет возрастать и электроны не смогут больше выходить из полупроводника в металл. В этом случае электроны будут двигаться из металла в полупроводник. При этом, поскольку барьер со стороны металла фиксирован, обратный ток не будет зависеть от приложенного напряжения, а будет определяться исключительно высотой барьера Шоттки: чем больше высота барьера Шоттки, тем меньше будет обратный ток в структуре полупроводник/металл.

В идеальном приближении Шоттки–Мотта (рис. 19), высота барьера Шоттки между полупроводником  $n$ -типа



**Рис. 19.** Энергетическая диаграмма идеального контакта  $n$ -полупроводник/металл в термодинамическом равновесии. Показано также направление движения электронов при протекании прямого и обратного токов.

проводимости и металлом будет равна разности между работой выхода металла  $\Phi_m$  и сродством к электрону полупроводника  $\chi_{sc}$  (а для полупроводника  $p$ -типа — разности энергии ионизации полупроводника и работы выхода металла) [15,311]. Поэтому для увеличения высоты барьера Шоттки нужно наносить на поверхность полупроводника  $n$ -типа проводимости металлы с большой работой выхода (например, Pt). Реальная ситуация, однако, существенно отличается от идеальной. В частности, даже при нанесении на выращенную методом МПЭ чистую поверхность GaAs(100) различных металлов, работа выхода которых различалась более чем на 1 эВ, высота барьера формирующихся структур полупроводник/металл различалась не более чем на 0,25 эВ и при этом не наблюдалось явной корреляции между высотой барьера и работой выхода металла [312]. Слабая зависимость высоты барьера Шоттки от работы выхода осаждаемого металла получила название закрепление (пиннинг) уровня Ферми [15,311]. Это явление связано с существенной модификацией химических связей на границе полупроводник/металл, приводящей к появлению новых зарядовых состояний на интерфейсе, обусловленных, например, нарушениями кристаллической решетки. Кроме того, реальная поверхность полупроводника покрыта слоем естественного окисла и другими адсорбатами, а также содержит шероховатости и другие неоднородности. Все эти дефекты могут тоже вносить вклад в распределение зарядовых состояний на интерфейсе. Как правило, распределение зарядовых состояний на интерфейсе описывается интерфейсным диполем [311]. В частности, было показано, что при нанесении на поверхность  $n$ -GaAs(100) слоя органических молекул перед нанесением золотого барьерного контакта высота барьера Шоттки таких структур зависела от дипольного момента органической молекулы [139]. Кроме того,

наличие структурных и химических неоднородностей на формирующемся контакте полупроводник/металл может приводить к неоднородности распределения потенциала по площади. В этой связи контакты полупроводник/металл часто характеризуются большим разбросом электрофизических параметров.

Поэтому для улучшения параметров контактов полупроводник/металл необходимо снизить плотность состояний на поверхности полупроводника перед нанесением слоя металла. Часто для этого применяется химическая пассивация. Так, уже в одних из первых работ по пассивации поверхности GaAs(100) водным раствором сульфида аммония было показано, что такая обработка приводит к заметному снижению плотности ПС полупроводника и, как следствие, к появлению зависимости высоты барьера Шоттки от работы выхода металла [313,314]. Несколько позднее аналогичные результаты были получены и для GaP, InP, AlGaAs [309]. Обработка водным раствором сульфида аммония использовалась также для модификации барьеров Шоттки с  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  [315] и  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$  [316], используемых в качестве затворов в гетероструктурных полевых транзисторах. Было показано, что такие полевые транзисторы обладали улучшенными электрическими характеристиками и высокой температурной стабильностью электрофизических параметров. Кроме того, в результате пассивации поверхности GaAs(100) гидразин-сульфидным раствором были созданы поверхностно-барьерные структуры GaAs(100)/Au с близким к 1 коэффициентом идеальности и малым значением разброса высоты барьера Шоттки [317].

Поверхностно-барьерные структуры на основе n-GaSb привлекают особое внимание вследствие высокого быстродействия, квантовой эффективности и сравнительно большой высоты барьера Шоттки по сравнению с другими материалами, имеющими близкую ширину запрещенной зоны [318,319]. Поэтому для улучшения их параметров активно используются различные методы модификации поверхности полупроводника растворами электролитов. Так, например, было показано, что пассивация поверхности n-GaSb(100) раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  в бензоле с добавлением окислителя позволила создать поверхностно-барьерные структуры GaSb(100)/Au с меньшим коэффициентом идеальности (1.17) и с большей высотой барьера Шоттки (0.61 эВ), чем при пассивации поверхности водным раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  [63]. Такое же значение коэффициента идеальности (1.17), но несколько меньшее значение высоты барьера Шоттки (0.54 эВ) было получено при пассивации водным раствором  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + \text{S}$  поверхности GaSb, предварительно обработанной разбавленным раствором соляной кислоты (18%) [204,205]. С другой стороны, если поверхность GaSb перед пассивацией раствором  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + \text{S}$  обрабатывалась концентрированным раствором HCl (37%), то значения высоты барьера Шоттки и коэффициента идеальности

были несколько выше (0.57 эВ и 1.42 соответственно) [206]. Таким образом, для улучшения характеристик поверхностно-барьерных структур все стадии подготовки поверхности полупроводника играют важную роль.

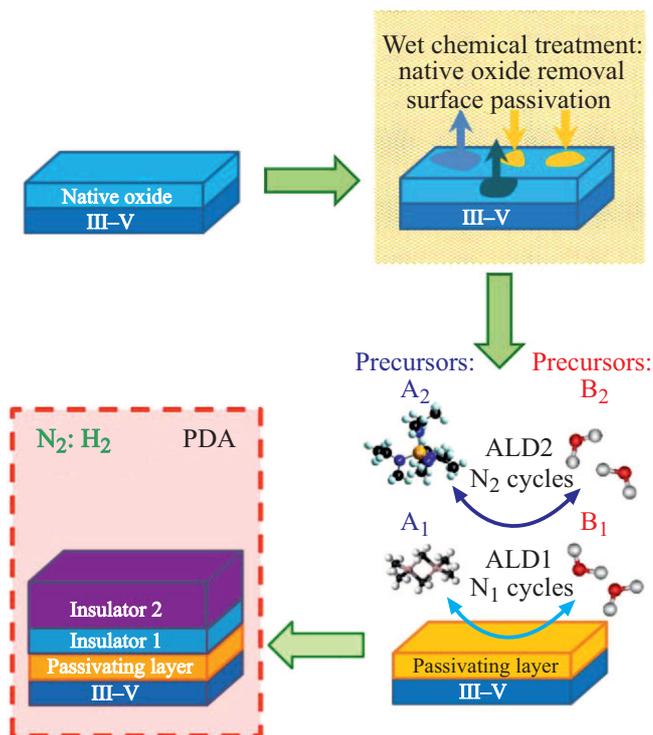
Особую актуальность модификация поверхности полупроводника при создании поверхностно-барьерных структур приобретает для узкозонных полупроводников, таких как InAs и InSb. Известно, что обработка поверхности InAs водным раствором сульфида аммония перед нанесением металла приводит к формированию омического контакта, т.е. к отсутствию барьера между полупроводником и металлом [293,309]. Было, однако, показано, что обработка поверхности полупроводника попеременно растворами HF и  $\text{P}_2\text{S}_5/(\text{NH}_4)_2\text{S}$  с последующей термической обработкой позволила создать контакты n-InAs/Ag и n-InSb/Ag с барьерами Шоттки высотой соответственно 0.37 и 0.19 эВ, т.е. несколько превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника [320].

#### 4.3. Модификация интерфейсов полупроводник/диэлектрик

Полупроводники  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  активно используются в полевых транзисторах благодаря существенно более высокой подвижности носителей заряда по сравнению с кремнием [321]. Основным элементом полевых транзисторов, широко используемых в современных интегральных схемах, являются структуры полупроводник/диэлектрик. При уменьшении площади транзистора емкость затвора падает, что ограничивает протекающий через него ток. На сегодняшний день главным путем повышения емкости затвора является использование диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью [9].

Многие оксиды могут использоваться в качестве материалов с высокой диэлектрической проницаемостью — например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $K = 9$ ),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $K = 15$ ),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $K = 26$ ),  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $K = 30$ ),  $\text{HfO}_2$  ( $K = 25$ ),  $\text{ZrO}_2$  ( $K = 25$ ), и ряд других [9]. Однако они должны удовлетворять определенным требованиям [9]. В частности, интерфейс полупроводника и диэлектрика должен быть стабильным даже при высоких температурах, необходимых для проведения технологических процессов при создании приборов. Кроме того, интерфейс диэлектрика и полупроводника должен содержать как можно меньше электронных состояний и дефектов.

Для нанесения диэлектрических слоев на поверхности полупроводников, как правило, используется метод атомно-слоевого осаждения [322], предложенный независимо в СССР как „молекулярное наслаивание“ [323,324] и в Финляндии как „атомно-слоевая эпитаксия“ [325,326]. Данный метод осаждения тонких пленок базируется на химических реакциях между газовой фазой и твердым телом и имеет свойство самоограничения. При этом каждый из реагентов подготавливает поверхность к реакции с другим реагентом. В большинстве реакций атомно-слоевого осаждения используются



**Рис. 20.** Схематическое изображение различных этапов формирования структур полупроводник/диэлектрик (по часовой стрелке, начиная с левого верхнего рисунка): исходная поверхность, покрытая слоем естественного окисла; химическая обработка для удаления слоя окисла и пассивации поверхности; атомно-слоевое осаждение слоев диэлектриков; отжиг структуры после осаждения для модификации диэлектрика и удаления из него посторонних примесей.

два химических соединения (обычно называемых прекурсорами), которые поочередно вступают в реакцию с поверхностью, в результате чего происходит рост тонкой пленки. Разделение прекурсоров осуществляется импульсами очистительного газа (как правило, азота или аргона) после каждого импульса прекурсора.

В общем случае процесс создания структур полупроводник/диэлектрик включает следующие стадии (рис. 20). Так как интерфейсы полупроводников  $A^{III}B^V$  с собственными окислами характеризуются, как правило, высокой плотностью поверхностных состояний, приводящих к закреплению уровня Ферми в запрещенной зоне полупроводника (разд. 2.1), то непосредственно перед нанесением диэлектрического покрытия необходимо удалить слой естественного окисла с поверхности полупроводника и защитить ее от окисления в процессе нанесения диэлектрического покрытия [321,322]. Следует отметить, что некоторые прекурсоры (например,  $Al(CH_3)_3$ ) сами могут удалять оксиды с поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$  в процессе атомно-слоевого осаждения [327,328]. Тем не менее очень часто используется химическая обработка и пассивация поверхности растворами электролитов [322] (рис. 20). При этом в

случае полупроводников на основе галлия (GaAs, GaSb) широко используется обработка поверхности водным раствором аммиака ( $NH_4OH$ ), поскольку такая обработка не только удаляет слой окисла с поверхности, но и оставляет на поверхности адсорбированные гидроксил-группы [41], подготавливая ее для последующего процесса атомно-слоевого осаждения [322].

Затем проводится нанесение одного или нескольких диэлектрических покрытий, после чего проводится отжиг структуры в инертной атмосфере (рис. 20) для модификации оксидов и удаления из них примесей, внедренных в процессе атомно-слоевого осаждения, — например, воды или углерода [9,124,329].

Было проведено сравнение интерфейсов, полученных после атомно-слоевого осаждения  $Al_2O_3$  или  $HfO_2$  на поверхности GaAs(100), подвергнутой различной химической обработке [330]. В частности, было установлено, что поверхности, подвергнутые травлению кислотными растворами ( $HCl$  или  $HF$ ), являются гидрофобными, что затрудняет выращивание на них тонких диэлектрических слоев. Наилучшие результаты были получены при обработке поверхности водным раствором  $NH_4OH$ . При этом плотность поверхностных состояний в середине запрещенной зоны  $p$ -GaAs на границе с  $HfO_2$  оказалась  $\sim (1-2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . Аналогичное значение плотности поверхностных состояний было получено при нанесении слоя  $Al_2O_3$  на обогащенную галлием реконструированную поверхность GaAs(100)-(4 × 6), выращенную методом МПЭ [331].

С другой стороны, было показано, что при нанесении слоя  $Al_2O_3$  на обработанную раствором  $NH_4OH$  поверхность GaAs(100) и последующем отжиге происходит взаимная диффузия между полупроводником и диэлектриком, в то время как сульфиды галлия и мышьяка, образующиеся при обработке поверхности GaAs раствором сульфида аммония, надежно защищают формирующийся интерфейс от такой взаимной диффузии [332]. При этом разрыв зоны проводимости между полупроводником и диэлектриком был несколько выше на интерфейсе, сформированном на поверхности GaAs, обработанной сульфидным раствором. Были также проведены исследования влияния состава слоя диэлектрика на электронную структуру интерфейса GaAs/диэлектрик [333]. Перед нанесением диэлектрика методом атомно-слоевого осаждения поверхность  $n$ -GaAs(100) подложки обрабатывалась водным раствором  $HCl$  для удаления слоя естественного окисла, а затем пассивировалась разбавленным водным раствором  $(NH_4)_2S$ . В качестве диэлектриков использовались  $Al_2O_3$  и  $HfO_2$ , а также их смеси с соотношениями слоев 1:3 (т.е. 1 цикл  $Al_2O_3$  и 3 цикла  $HfO_2$ ), 1:2 и 1:1. Оказалось, что после отжига этих структур меньше всего оксидов и элементарного мышьяка наблюдалось на интерфейсе с диэлектриком с соотношением слоев 1:1. Этот интерфейс имел и лучшие электронные характеристики.

Очень часто используются несколько слоев различных диэлектриков (рис. 20). Например, существен-

ное улучшение электронных характеристик интерфейса GaAs/HfO<sub>2</sub> было достигнуто при нанесении перед HfO<sub>2</sub> тонкого слоя AlN на поверхность GaAs(100), пассивированную водным раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S [334]. В результате такой обработки плотность состояний на границе полупроводник/диэлектрик была снижена до  $2.1 \cdot 10^{11} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Обработка поверхности полупроводника сульфидным раствором перед нанесением диэлектрика приводила к существенному уменьшению плотности состояний и на интерфейсах InP/диэлектрик [335,336]. Более того, промывка поверхности InP перед сульфидированием последовательно в ацетоне, метаноле и изопропанол позволила еще сильнее снизить плотность состояний на интерфейсе [337].

Для структур InP/диэлектрик были предложены и другие подходы к сульфидной пассивации поверхности полупроводника перед нанесением слоя диэлектрика. Так, например, было показано, что отжиг поверхности InP(100) в H<sub>2</sub>S перед осаждением слоя HfO<sub>2</sub> позволяет создать интерфейсы InP/HfO<sub>2</sub> с несколько лучшими электронными характеристиками по сравнению с интерфейсами, обработанными водным раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S [338]. Еще одним эффективным методом пассивации поверхности InP перед нанесением слоя диэлектрика является выдержка в парах (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S поверхности InP, обработанной раствором HCl для удаления слоя оксида [339].

Оптимизация концентрации водного раствора сульфида аммония для достижения наилучших характеристик интерфейса полупроводник/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была выполнена для GaSb(100) [340] и для In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As(100) [341]. Наименьшая плотность состояний на интерфейсе *p*-GaSb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигалась при обработке раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S с концентрацией 1% [340], в то время как наилучшие характеристики интерфейсов как *n*-, так и *p*-InGaAs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигались при обработке поверхности полупроводника раствором с концентрацией 10% [341]. При использовании более концентрированных растворов существенно возрастала шероховатость интерфейсов полупроводник/диэлектрик, что отрицательно сказывалось на электронных характеристиках интерфейса.

Также было показано, что после обработки поверхности *p*-GaSb(100) нейтрализованным раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S перед нанесением слоя HfO<sub>2</sub> плотность ИС снижается сильнее, чем после обработки обычным щелочным раствором сульфида аммония такой же концентрации [342].

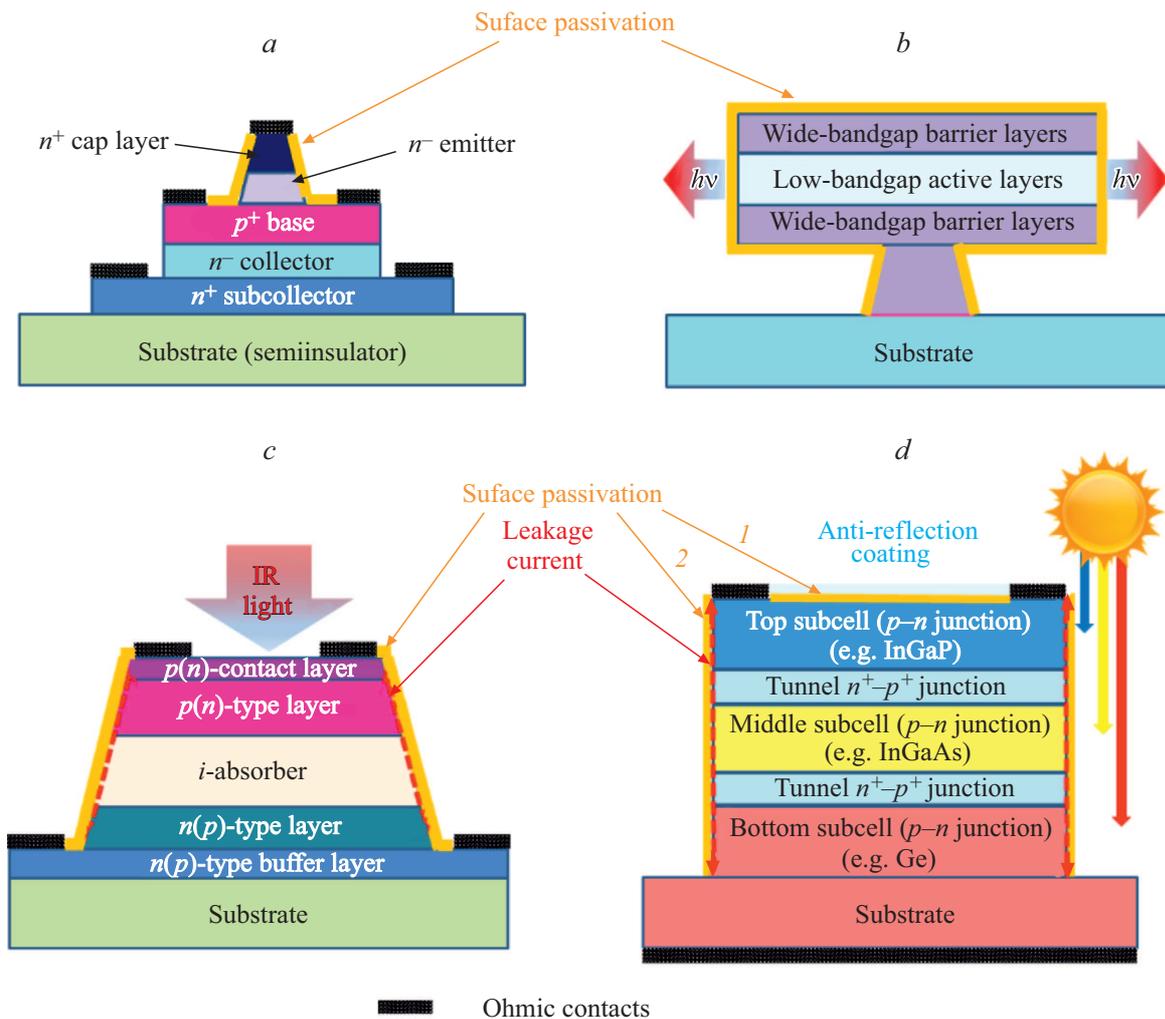
Установлено, что наличие элементарной сурьмы на поверхности GaSb может приводить к появлению дополнительных каналов проводимости и, как следствие, к возрастанию токов утечки и плотности состояний на границе полупроводник/диэлектрик, а также закреплению уровня Ферми [65]. Так, было показано, что при нанесении слоя диэлектрика на обогащенную сурьмой поверхность GaSb(100)-(2 × 5), выращенную методом МПЭ, интерфейс полупроводник/диэлектрик получается

неоднородным, и это приводит к высоким токам утечки, практически соответствующим режиму короткого замыкания, в то время как при нанесении диэлектрика на стабилизированную поверхность GaSb(100)-(1 × 3) наблюдалась относительно низкая плотность ИС и соответственно низкие токи утечки [343]. Известно, что обработка поверхности GaSb(100) водным раствором сульфида аммония не приводит к существенному снижению количества элементарной сурьмы на поверхности, в то время как спиртовой раствор сульфида аммония полностью удаляет элементарную сурьму с поверхности полупроводника [262]. Поэтому обработка поверхности GaSb(100) спиртовыми сульфидными растворами перед нанесением диэлектрического покрытия может служить ключом к дальнейшему снижению плотности состояний на границе GaSb/диэлектрик.

Для интерфейса In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было установлено, что обработка поверхности полупроводника концентрированным водным раствором сульфида аммония (36%) приводит к некоторому увеличению плотности ИС, несмотря на практически полное удаление оксидов мышьяка с поверхности [344] (хотя данное возрастание плотности состояний может быть обусловлено использованием раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S с концентрацией, далекой от оптимальной [341]). Однако, если перед сульфидной обработкой поверхность полупроводника была обработана водным раствором соляной кислоты или буферным раствором плавиковой кислоты (с добавлением NH<sub>4</sub>F), то последующая сульфидная обработка приводила к существенному уменьшению плотности ИС. Эти результаты позволили предположить, что сульфидная обработка, с одной стороны, снижает плотность состояний на интерфейсе InGaAs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вследствие травления слоя естественного оксида и подавления окисления, а с другой стороны, может генерировать новые состояния из-за взаимодействия серы с поверхностными оксидами мышьяка [344]. Следует отметить, что очистка поверхности раствором соляной кислоты перед сульфидной обработкой может использоваться и при подготовке поверхности GaSb к нанесению слоя диэлектрика [124].

Дальнейшим путем к улучшению электронных характеристик интерфейсов полупроводник/диэлектрик может являться модификация процедуры обработки структуры после атомно-слоевого осаждения диэлектрика (рис. 20). В частности, отжиг в атмосфере водорода структуры In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с нанесенным платиновым затворным электродом позволил существенно снизить плотность интерфейсных состояний по сравнению с отжигом в атмосфере азота [345]. Обработка структуры полупроводник/диэлектрик в кислородной плазме после атомно-слоевого осаждения позволила существенно уменьшить окисление поверхности полупроводника в процессе последующего отжига (рис. 20) и тем самым существенно улучшить электронные характеристики формирующихся интерфейсов [124,346].

Таким образом, для модификации электронных свойств интерфейсов полупроводник/диэлектрик актив-



**Рис. 21.** Схематическое изображение различных приборов на основе гетероструктур и пассивируемых поверхностей: *a* — биполярный транзистор; *b* — микродисковый лазер; *c* — инфракрасный фотодиод; *d* — трехпереходный солнечный элемент (*1* — пассивация „окна“, *2* — пассивация боковых поверхностей).

но используется химическая обработка поверхности полупроводника растворами электролитов. Оптимизация процесса химической обработки путем выбора оптимального для данного материала состава раствора, а также условий последующей термической обработки структур полупроводник/диэлектрик будет способствовать дальнейшему улучшению характеристик этих структур.

#### 4.4. Модификация приборных гетероструктур

Современные полупроводниковые приборы, как правило, состоят из многослойных гетероструктур, позволяющих управлять фундаментальными параметрами полупроводниковых материалов, в частности шириной запрещенной зоны, подвижностями и эффективными массами носителей заряда, и многими другими [7]. При уменьшении толщин слоев до значений, сопоставимых с длиной волны де Бройля электронов, в гетерострук-

турах наблюдаются квантово-размерные эффекты, существенно меняющие энергетический спектр электронов в кристалле.

Во многих полупроводниковых приборах активные области находятся внутри кристалла и поверхность не оказывает существенного влияния на их характеристики. Тем не менее в ряде случаев модификация поверхности позволяет существенно повысить эффективность полупроводниковых приборов.

Одним из таких приборов является гетероструктурный биполярный транзистор, активно применяемый в усилителях и генераторах электрических сигналов, а также в коммутационных устройствах (рис. 21, *a*). Для повышения рабочей частоты и уменьшения потребляемой мощности размер транзистора должен быть как можно меньше. При этом площадь эмиттера гетероструктурного биполярного транзистора существенно меньше, чем площадь базы. Однако из-за поверхностной рекомбинации значительная доля инжектированных в

базу электронов будет теряться при уменьшении размеров прибора, что приведет к резкому уменьшению коэффициента усиления.

Биполярные транзисторы, выполненные на основе гетероструктуры GaAs/AlGaAs, были первыми приборами, для которых было показано, что химическая пассивация может существенно улучшить их характеристики [168]. Позднее было показано, что пассивация водным раствором сульфида аммония может существенно повысить коэффициент усиления биполярного транзистора InGaAs/InP [347]. Однако свойства химически обработанной поверхности деградировали при выдержке на воздухе. Для стабилизации свойств химически пассивированного транзистора было предложено защитить его тонким слоем  $\text{SiN}_x$ , осаждаемым при комнатной температуре [348]. Кроме того, благодаря пассивации водным раствором сульфида аммония удалось существенно улучшить высокочастотные характеристики транзистора InGaP/GaAs, а также обеспечить возможность его работы в условиях сверхмалых токов коллектора ( $\lesssim 10^{-9}$  А) с достаточным коэффициентом усиления ( $> 10$ ) [349].

Другим примером приборных гетероструктур, параметры которых могут быть существенно улучшены посредством модификации поверхности, являются микродисковые лазеры [350] (рис. 21, *b*). Данные устройства перспективны для создания элементов быстродействующих интегральных схем для оптической передачи и обработки информации [351]. Обладающие осевой симметрией полупроводниковые микрорезонаторы позволяют реализовать режим лазерной генерации даже в резонаторах диаметром несколько микрометров. Однако, из-за близости замкнутой моды резонатора к его боковой поверхности в таких резонаторах, как правило, остро стоит проблема подавления поверхностной рекомбинации.

Обработка микродисковых структур AlGaAs/GaAs водным раствором сульфида аммония позволила обеспечить лазерную генерацию в этих структурах при температуре 77 К под действием оптической накачки, причем защита сульфидированных поверхностей структур слоем нитрида кремния позволила существенно повысить срок службы этих микродисковых лазеров [352]. Однако такой температуры для работы лазеров явно недостаточно, поскольку рабочая температура интегральной платы может достигать 85°C.

Обработка водным раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  микродисковых структур GaInNAsSb/GaAsN и GaInNAs/GaAs с квантовыми ямами с последующей защитой сульфидированных поверхностей слоем  $\text{SiN}_x$  позволила обеспечить лазерную генерацию при комнатной температуре в этих структурах при оптической накачке [170]. При этом структуры не деградировали со временем и их эмиссионные характеристики полностью воспроизводились через несколько месяцев. Следует отметить, что несколько более высокая рабочая температура и меньший пороговый уровень накачки достигались при обработке структур водно-спиртовым раствором сульфида натрия [214].

Фотоприемники для инфракрасной области спектра представляют большой интерес для многих применений, таких, например, как лазерная спектроскопия высокого разрешения, оптоволоконная связь, приборы ночного видения, квантовая криптография и биосенсоры. В качестве материалов для инфракрасных фотоприемников часто используются узкозонные полупроводники  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  (InSb, InAs, GaSb) и их твердые растворы [353]. При использовании межзонных и межподзонных переходов, а также межминизонных переходов в сверхрешетках данные материалы позволяют создавать инфракрасные фотоприемники для длин волн в диапазоне 1–30 мкм. На сегодняшний день существует много разновидностей инфракрасных фотоприемников, выполненных на основе гетероструктур полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  [21,353–357]. Как правило, инфракрасный фотоприемник представляет собой  $p-i-n$ -диод, выполненный в виде мезаструктуры (рис. 21, *c*). Конструкция поглощающей  $i$ -области может различаться в зависимости от рабочего диапазона длин волн. В частности, это может быть одиночный слабо легированный слой [202,358,359], гетероструктура [360] или сверхрешетка второго рода (например, GaSb/InAs), в которой валентная зона одного слоя перекрывается с зоной проводимости соседнего слоя [21,353,361].

Для повышения быстродействия размеры фотодиодов уменьшаются, вследствие чего обратный темновой ток начинает определяться утечками через состояния на боковых поверхностях мезы (рис. 21, *c*). Чтобы уменьшить токи утечки, необходимо снизить плотность ПС, обусловленных наличием собственного окисла и других дефектов. В этой связи пассивация поверхности таких приборов является одной из важнейших проблем полупроводниковой технологии [21,353]. Наряду с пассивацией диэлектрическими и полупроводниковыми слоями, а также органическими смолами и фоторезистами [21] для пассивации боковых поверхностей фотодиодов (рис. 21, *c*) активно используется химическая и электрохимическая обработка растворами электролитов, поскольку она легко может быть включена в технологический процесс. С другой стороны, на поверхность мезы выходят слои различного состава (рис. 21, *c*). Поэтому процесс химического взаимодействия растворов электролитов с боковой поверхностью мезы может быть неоднородным, поскольку различные материалы будут взаимодействовать с одним и тем же раствором по разным механизмам. Это может привести, в частности, к появлению микроступеней на боковой поверхности мезы в процессе пассивации, что может неблагоприятно сказаться на характеристиках фотодиодных структур [362]. Поэтому для каждой конкретной структуры нужно подбирать оптимальные режимы пассивации.

При обработке водным раствором сульфида аммония  $p-i-n$ -диодов с поглощающей областью в виде одиночного слоя  $i$ -InGaAsSb наблюдалось примерно двукратное снижение обратного темнового тока структур [202]. При обработке этих структур нейтрализованным водным

раствором сульфида аммония темновые токи уменьшались уже более чем на порядок, что связывалось с формированием более толстого сульфидного покрытия в нейтрализованном растворе. При увеличении времени выдержки фотодиодов в нейтрализованном водном растворе наблюдалось дальнейшее снижение темновых токов фотодиода [202].

Растворы сульфида натрия также могут применяться для пассивации боковых поверхностей мез инфракрасных фотодиодов [173,362]. В частности, было установлено, что обработка раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  в изопропиловом спирте более эффективно снижает темновой ток и увеличивает сопротивление при нулевом смещении фотодиодов  $\text{GaInAsSb/GaAlAsSb}$  и  $\text{InAs/InAsSbP}$ , чем обработка водным раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  [173]. При этом пассивирующий эффект спиртового раствора был заметно выше в структурах  $\text{GaInAsSb/GaAlAsSb}$ , чем в структурах  $\text{InAs/InAsSbP}$ , поскольку в структурах  $\text{InAs/InAsSbP}$  вследствие меньшей запрещенной зоны выше объемная компонента темнового тока, не чувствительная к свойствам поверхности.

Обработка 20%-м водным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  фотоприемников с граничной длиной волны 8 мкм, с активной областью в виде сверхрешетки  $\text{InAs/GaSb}$ , приводила к небольшому (в 2 раза) снижению обратного тока, хотя дифференциальное сопротивление фотоприемника при нулевом смещении  $R_0$  оставалось практически неизменным [363]. При этом наблюдалось некоторое подтравливание боковой поверхности мезы, а также травление буферного слоя  $\text{GaSb}$ . При обработке этих структур разбавленным водным раствором сульфида аммония (в соотношении 1:4) травление мезы не происходило, но при этом наблюдалось существенное (в 20 раз) возрастание дифференциального сопротивления  $R_0$  и снижение обратного темнового тока на два порядка величины, что свидетельствовало о заметном снижении плотности ПС на боковой поверхности мезы [363]. Аналогичные результаты были получены и для фотодиодов с граничной длиной волны 5 мкм [364]. В частности, отмечалось, что при обработке фотодиодов разбавленным водным раствором сульфида аммония происходит возрастание дифференциального сопротивления  $R_0$  и снижение обратного темнового тока утечки, что приводит к повышению обнаружительной способности фотодетектора, хотя фотоотклик диодов несколько ухудшался. Тем не менее отмечалось, что для быстродействующих фотодиодов, работающих при больших обратных напряжениях, пассивация сульфидным раствором может существенно улучшить характеристики приборов.

С другой стороны, свойства сульфидного покрытия на поверхности фотодетекторов быстро деградируют при выдержке на воздухе вследствие окисления сульфидов кислородом и водяным паром, присутствующими в атмосфере [365,366], хотя в ряде работ отмечалась стабильность характеристик пассивированных фотодиодов по крайней мере в течение 1 года [173,174]. Тем не менее

нанесение подходящего защитного покрытия, как правило, позволяет существенно повысить долговременную стабильность фотодиодов.

Более того, при нанесении защитного покрытия после обработки в сульфидных растворах удалось еще сильнее снизить обратный ток фотодиодов, выполненных на основе сверхрешеток  $\text{InAs/GaSb}$ . Было показано уменьшение обратного тока более чем на 4 порядка величины после обработки фотодиодов водным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  с последующим нанесением слоя  $\text{ZnS}$  [172,367] либо после электрохимической обработки раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  в этиленгликоле с последующим нанесением слоя  $\text{SiO}_2$  [367]. При этом нанесение покрытий  $\text{SiO}_2$  или  $\text{ZnS}$  без сульфидной обработки не приводило к такому сильному уменьшению обратного тока. К похожим результатам привела и электрохимическая обработка раствором  $\text{NH}_4\text{F}$  в этиленгликоле с последующим нанесением покрытия  $\text{ZnS}$  [368].

Следует отметить, что один и тот же метод пассивации может приводить к принципиально разным результатам для фотоприемников различной конструкции, даже выполненных из одинаковых материалов. Так, например, параметры фотодиодов с граничной длиной волны 11 мкм, в которых  $p$ -,  $i$ -, и  $n$ -слои состояли из одинаковых сверхрешеток  $\text{InAs/GaSb}$ , существенно ухудшались после защиты слоем  $\text{SiO}_2$  или обработки водным раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  с последующей защитой слоем  $\text{SiO}_2$  [369]. При этом параметры аналогичных фотодиодов, но с более широкозонными  $p$ - и  $n$ -слоями (также выполненными из сверхрешеток  $\text{InAs/GaSb}$ , но с другим периодом) существенно улучшались после защиты слоем  $\text{SiO}_2$  или обработки водным раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  с последующей защитой слоем  $\text{SiO}_2$  [369].

Все эти приборы эффективно работают, как правило, при криогенных температурах. Недавно, однако, было установлено, что пассивация фотодиодной гетероструктуры  $\text{GaSb/AlAsSb}$  водным раствором сульфида аммония с последующим нанесением защитного слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволила добиться эффективной работы фотодиода при комнатной температуре, в том числе в режиме лавинного умножения [360].

Многoperеходные солнечные элементы (рис. 21, *d*), выполненные на основе гетероструктур полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , активно используются в космосе, а также в наземных концентраторных фотоэлектрических системах благодаря высокой эффективности и радиационной стойкости [370]. Кроме того, двухпереходные солнечные элементы широко используются в качестве фотокатодов в устройствах для фотоэлектрохимического разложения воды под действием солнечного света [371–373]. В каждом  $p$ – $n$ -переходе поглощается определенная часть солнечного спектра (рис. 21, *d*) с энергией выше ширины запрещенной зоны материала перехода. В результате использования многoperеходных структур большая доля солнечного спектра преобразуется в электрическую энергию, что приводит к повышению эффективности солнечного элемента.

Обработка водным раствором сульфида аммония широкозонного „окна“ (AlInP) перед нанесением антиотражающего покрытия  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (рис. 21, *d*) позволила повысить эффективность фотопреобразования трехпереходного солнечного элемента InGaP/InGaAs/Ge на 4% за счет удаления с поверхности оксидов индия и алюминия и снижения плотности ПС [374]. Одновременно, за счет пассивации боковых поверхностей фотоэлемента произошло существенное снижение обратных токов утечки.

Был проведен сравнительный анализ различных методов химической пассивации боковых поверхностей трехпереходных солнечных элементов InGaP/GaAs/Ge [375]. В частности, рассматривались обработки водными и спиртовыми растворами сульфидов натрия и аммония [209], нитридизация в растворе гидразина с добавлением небольшого количества  $\text{Na}_2\text{S}$  [317], фторирование в растворе  $\text{NH}_4\text{F}$  с добавлением  $\text{Na}_2\text{S}$ , а также кипячение в перекиси водорода. Оказалось, что спиртовые сульфидные растворы за счет высокой реакционной способности существенно увеличивают шероховатость боковой поверхности. Поэтому в качестве сульфидной обработки использовалась пассивация 22%-м водным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . При этом фторирование не привело к изменению темнового тока гетероструктуры, в то время как после остальных обработок наблюдалось заметное уменьшение темнового тока, позволившее повысить эффективность фотопреобразования солнечного элемента на 1% [375].

Обработка раствором сульфида аммония использовалась и для модификации фотокатодов для фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии. В частности, обработка *p*-GaP(100) водным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  позволила адсорбировать на поверхности полупроводника бенгальский розовый краситель, что дало возможность создать эффективный сенсibilизированный красителем электрохимический солнечный элемент с инжекцией дырок в обедненную область полупроводника [376]. Обработка поверхности химически наноструктурированной поверхности *p*-GaInP<sub>2</sub> водным или спиртовым раствором сульфида аммония с последующим отжигом на воздухе позволила снизить отражательную способность поверхности и скорость поверхностной рекомбинации [377]. Полученные таким образом фотокатоды показали высокую эффективность фотоэлектрохимического разложения воды, а также устойчивость к фотоэлектрохимической коррозии, что существенно увеличило их срок службы.

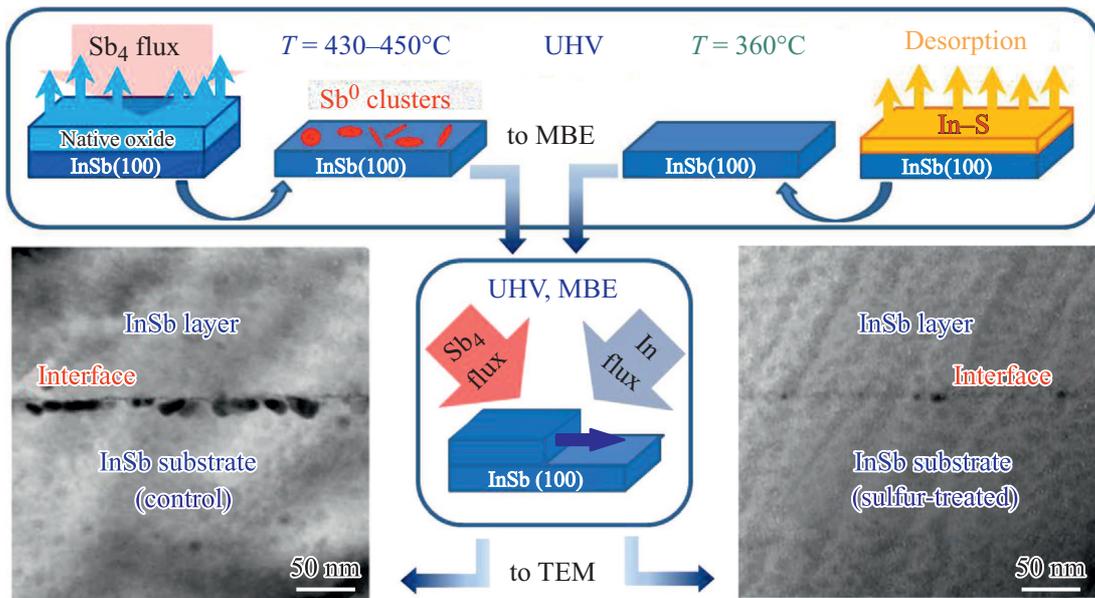
Другие растворы также использовались для химической модификации солнечных элементов. В частности, обработка боковых поверхностей гибких однопереходных солнечных элементов на основе GaAs сульфидом триоктилфосфина [149] или раствором лимонной кислоты в перекиси водорода [378] дала возможность существенно снизить поверхностные токи утечки.

Таким образом, при разработке технологии модификации гетероструктур растворами электролитов необ-

ходимо учитывать множество факторов, таких, например, как различные скорости травления слоев разного химического состава. Кроме того, самые эффективные способы химической модификации поверхности полупроводника не всегда применимы при модификации приборных структур. Например, спиртовые сульфидные растворы из-за высокой реакционной способности могут полностью растворить наноструктуры или изменить их конфигурацию. Кроме того, спиртовые сульфидные растворы активно растворяют используемые при фотолитографии фоторезисты, что затрудняет применение таких растворов для пассивации приборов с профилированными затворами и контактными слоями [219,379]. Тем не менее химическая обработка растворами электролитов позволяет эффективно модифицировать электронные характеристики многих приборов на основе гетероструктур полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ .

#### 4.5. Другие применения модификации поверхности полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ растворами электролитов

Еще одним применением модификации поверхности растворами электролитов является подготовка поверхности подложек полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  к эпитаксиальному выращиванию. Очевидно, что структурное совершенство эпитаксиальных слоев в существенной степени зависит от плотности дефектов, возникающих на начальной стадии роста эпитаксиального слоя. В этой связи подготовка атомарно-чистой и гладкой поверхности подложек является первостепенной задачей. Как правило, для подготовки поверхности в условиях МПЭ используется отжиг поверхности подложки в сверхвысоком вакууме при температурах, превышающих температуры десорбции поверхностных оксидов. Однако в ряде случаев это трудно осуществимо. Например, для подложек антимонида индия (InSb) температура десорбции оксида индия заметно превышает температуру неконгруэнтного плавления InSb [91]. С другой стороны, из-за высокой реакционной способности InSb химическое травление окисного слоя неэффективно, поскольку происходит вторичное окисление чистой поверхности даже при кратковременном контакте с воздухом. Одним из путей подготовки чистой поверхности для последующего эпитаксиального выращивания может служить обработка сульфидными растворами, которая, с одной стороны, позволяет удалить слой естественного окисла с поверхности полупроводника, а с другой, формирует на поверхности слой сульфидов индия и сурьмы [80]. Сульфиды индия и сурьмы десорбируются при более низких температурах, чем соответствующие оксиды [380]. Состав и шероховатость поверхности будут зависеть от используемого раствора [61,80,381]. В частности, после обработки 1М водным раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  поверхности InSb(100) слой естественного окисла полностью исчезает и поверхность оказывается покрытой слоем атомов серы, связанных



**Рис. 22.** Схематическое изображение процесса гомоэпитаксии слоя InSb на контрольной (покрытой слоем естественного окисла) и обработанной 1М водным раствором Na<sub>2</sub>S подложках InSb(100), а также фотографии [382] сформированных интерфейсов, полученные методом ПЭМ (просвечивающей электронной микроскопии).

с поверхностными атомами индия [381]. При этом исходный рельеф подложки InSb(100) остается неизменным. Защитный слой сульфидов индия десорбировался с поверхности после отжига в условиях вакуума при температуре 360°C (рис. 22), в то время как десорбция оксидов с контрольной несурфидированной подложки, покрытой слоем естественного окисла, началась при температуре 430°C и осуществлялась под воздействием потока Sb<sub>4</sub> во избежание неконгруэнтного плавления подложки [382].

После удаления сульфидного слоя и оксидного слоя с поверхностей сульфидированной и контрольной подложек на них осуществлялся гомоэпитаксиальный рост слоя InSb методом МПЭ [382] (рис. 22). Видно, что интерфейс между слоем и подложкой, предварительно обработанной водным раствором Na<sub>2</sub>S, являлся планарным и практически бездефектным, в то время как интерфейс между слоем и контрольной подложкой не был планарным (рис. 22) и содержал высокую плотность дефектов в виде гексагональных кластеров сурьмы, возникших вследствие частичного разложения приповерхностной области подложки при термической десорбции слоя естественного окисла [382].

Таким образом, обработка поверхности подложки InSb(100) 1М водным раствором Na<sub>2</sub>S перед МПЭ позволила вырастить на ней гомоэпитаксиальные слои InSb(100) с высокой степенью структурного совершенства.

С помощью обработки подложки 1М водным раствором Na<sub>2</sub>S удалось существенно снизить плотность дефектов на интерфейсе подложки GaAs(100) и слоя

ZnSe [383], а также подложки InAs(100) и слоя CdMgSe [384] при выращивании методом МПЭ.

Обработка водным раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S также использовалась для подготовки поверхности подложек перед МПЭ. В частности, с помощью такой обработки подложки InAs(100) удалось получить на ней бездефектные слои ZnSe и CdSe с высокой степенью структурного совершенства [385], а также создать зарацииваемый волноводный слой в профилированных гетероструктурах (особенно в слоях, содержащих Al) [386]. Кроме того, с помощью обработки раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S подложек GaAs и InP удалось сформировать на них магнитные наноточки MnAs с помощью низкотемпературной МПЭ [387]. Обработка водным раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S использовалась и для удаления окисного слоя с поверхности нанопроволок InSb для последующего нанесения на них слоя алюминия с целью создания баллистических сверхпроводящих элементов для квантовых компьютеров [388].

При обработке водным раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S функционализированной слоем гексадекантиола поверхности GaAs(100) наблюдалось существенное возрастание стабильности ее фотолуминесцентных характеристик при выдержке в водном растворе, что открывает возможность создания биосенсоров, построенных на регистрации сигнала ФЛ от квантово-размерных гетероструктур на основе полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> [151].

Обработка водными и спиртовыми растворами (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S использовалась для варьирования плотности ПС GaAs в устройствах с двойным двумерным электронным газом на основе гетероструктур GaAs/AlGaAs с целью исследования параметров электронного газа

оптическими методами [389]. В частности, было показано, что обработка раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в изопропиловом спирте приводит к более сильному снижению глубины обедненной области, чем, например, обработка в водном растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , что соответствовало ранее полученным результатам для поверхности GaAs(100) [266–268].

## 5. Заключение

Модификация растворами электролитов поверхностей полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и приборов на их основе широко используется в современной полупроводниковой технологии уже более 30 лет. Данный метод очень прост и, как правило, не требует сложного дорогостоящего оборудования, что позволяет легко встроить его в любой технологический процесс создания приборных структур. Кроме того, этот метод универсален и может использоваться для модификации поверхности любых полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и их твердых растворов. В настоящее время обработка растворами электролитов позволяет осуществлять эффективную модификацию наноструктур [296,388], интерфейсов [344] и приборов на основе гетероструктур [360,377].

Однако, несмотря на технологическую простоту, механизм модификации поверхности полупроводников растворами электролитов с химической и физической точек зрения довольно сложен, поскольку при его рассмотрении необходимо учитывать взаимодействие всех компонентов растворов электролитов с поверхностными атомами полупроводника, находящимися при этом в различных химических состояниях. Данное взаимодействие включает разрыв и образование химических связей, сольватацию ионов молекулами растворителя, перенос заряда между полупроводником и раствором в ходе окислительно-восстановительных реакций на поверхности и многие другие процессы. Варьирование состава раствора позволяет изменять реакционную способность растворенных ионов и тем самым модифицировать механизм их взаимодействия с поверхностными атомами и состояниями полупроводника. Изменяя механизм и кинетику различных химических и электронных процессов, можно получать наноструктуры с уникальными физико-химическими свойствами, что позволяют конструировать принципиально новые полупроводниковые электронные и оптоэлектронные приборы.

## Список литературы

- [1] A. Thiel, H. Koelsch. *Zs. Anorg. Chem.*, **66**, 288 (1910).
- [2] V.M. Goldschmidt. *Trans. Farad. Soc.*, **25**, 253 (1929).
- [3] А.И. Блюм, Н.П. Мокровский, А.Р. Регель. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **16**, 139 (1952).
- [4] N.H. Welker. *Zs. Naturforsch.*, **7a**, 744 (1952).
- [5] Д.Н. Наследов, А.А. Рогачев, С.М. Рывкин, Б.В. Царенков. *ФТТ*, **4**, 1062 (1962).
- [6] Ж.И. Алферов, Б.В. Царенков. *ФТП*, **19**, 2113 (1985).
- [7] Zh.I. Alferov. *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 767 (2001).
- [8] М.П. Михайлова, К.Д. Моисеев, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **53**, 291 (2019).
- [9] J. Robertson, R.M. Wallace. *Mater. Sci. Engin. R*, **88**, 1 (2015).
- [10] L. Shen, E.Y.B. Pun, J.C. Ho. *Mater. Chem. Front.*, **1**, 630 (2017).
- [11] J.L. Boland, G. Tütüncüoğlu, J.Q. Gong, S. Conesa-Boj, C.L. Davies, L.M. Herz, A. Fontcuberta i Morral, M.B. Johnston. *Nanoscale*, **9**, 7839 (2017).
- [12] J.C. Norman, D. Jung, Z. Zhang, Y. Wan, S. Liu, C. Shang, R.W. Herrick, W.W. Chow, A.C. Gossard, J.E. Bowers. *IEEE J. Quant. Electron.*, **55**, 2000511 (2019).
- [13] E. Barrigón, M. Heurlin, Z. Bi, B. Monemar, L. Samuelson. *Chem. Rev.*, **119**, 9170 (2019).
- [14] H. Kroemer. *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 783 (2001).
- [15] W. Mönch. *Rep. Prog. Phys.*, **53**, 221 (1990).
- [16] S.P. Svensson, J. Kanski, T.G. Andersson, P.-O. Nilsson. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2**, 235 (1984).
- [17] W. Chen, M. Dumas, D. Mao, A. Kahn. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1886 (1992).
- [18] I.M. Vitomirov, A. Raisanen, A.C. Finnefrock, R.E. Viturro, L.J. Brillson, P.D. Kirchner, G.D. Pettit, J.M. Woodall. *Phys. Rev. B*, **46**, 13293 (1992).
- [19] Y. Ishikawa, T. Fukui, H. Hasegawa. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15**, 1163 (1997).
- [20] C.L. Hinkle, M. Milojevic, E.M. Vogel, R.M. Wallace. *Microelectron. Engin.*, **86**, 1544 (2009).
- [21] E.A. Plis, M.N. Kuttly, S. Krishna. *Laser Photonics Rev.*, **7**, 45 (2013).
- [22] A. Gaur, I. Manwaring, M.J. Filmer, P.M. Thomas, S.L. Rommel, K. Bhatnagar, R. Droopad. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **33**, 021210 (2015).
- [23] F. Seker, K. Meeker, T.F. Kuech, A.B. Ellis. *Chem. Rev.*, **100**, 2505 (2000).
- [24] G.P. Schwartz. *Thin Sol. Films*, **103**, 3 (1983).
- [25] Y. Mizokawa, O. Komoda, S. Miyase. *Thin Sol. Films*, **156**, 127 (1988).
- [26] F.S. Aguirre-Tostado, M. Milojevic, C.L. Hinkle, E.M. Vogel, R.M. Wallace, S. McDonnel, G.J. Hughes. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 171906 (2008).
- [27] M.V. Lebedev, N.A. Kalyuzhnyy, S.A. Mintairov, W. Calvet, B. Kaiser, W. Jaegermann. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **51**, 81 (2016).
- [28] C.L. Hinkle, E.M. Vogel, P.D. Ye, R.M. Wallace. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **15**, 188 (2011).
- [29] L. Zhou, B. Bo, X. Yan, C. Wang, Y. Chi, X. Yang. *Crystals*, **8**, 226 (2018).
- [30] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев. *ФТП*, **32**, 1281 (1998).
- [31] M.V. Lebedev. *Prog. Surf. Sci.*, **70**, 153 (2002).
- [32] V.P. LaBella, M.R. Krause, Z. Ding, P.M. Thibado. *Surf. Sci. Rep.*, **60**, 1 (2005).
- [33] A. Ohtake. *Surf. Sci. Rep.*, **63**, 295 (2008).
- [34] R. Duszak, C.J. Palmström, L.T. Florez, Y.-N. Yang, J.H. Weaver. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1891 (1992).
- [35] G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani, M. Gendry. *Phys. Rev. B*, **49**, 11159 (1994).
- [36] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. *Surf. Interface Anal.*, **17**, 927 (1991).
- [37] G. Le Lay, D. Mao, A. Kahn, Y. Hwu, G. Margaritondo. *Phys. Rev. B*, **43**, 14301 (1991).
- [38] C.C. Surdu-Bob, S.O. Saied, J.L. Sullivan. *Appl. Surf. Sci.*, **183**, 126 (2001).

- [39] T. Ishikawa, H. Ikoma. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3981 (1992).
- [40] M. Beerbom, Th. Mayer, W. Jaegermann. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8503 (2000).
- [41] M.V. Lebedev, E. Mankel, Th. Mayer, W. Jaegermann. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 21385 (2010).
- [42] A. Jablonski, J. Zemek. *Surf. Interface Anal.*, **41**, 193 (2009).
- [43] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. *Surf. Interface Anal.*, **21**, 165 (1993).
- [44] C.J. Powell, A. Jablonski. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database* — Version 1.2 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2010).
- [45] S.I. Yi, P. Kruse, M. Hale, A.C. Kummel. *J. Chem. Phys.*, **114**, 3215 (2001).
- [46] M.J. Hale, S.I. Yi, J.Z. Sexton, A.C. Kummel, M. Passlack. *J. Chem. Phys.*, **119**, 6719 (2003).
- [47] D.L. Winn, M.J. Hale, T.J. Grassman, J.Z. Sexton, A.C. Kummel, M. Passlack, R. Droopad. *J. Chem. Phys.*, **127**, 134705 (2007).
- [48] E.R. Weber, H. Ennen, U. Kaufmann, J. Windscheif, J. Schneider, T. Wosinski. *J. Appl. Phys.*, **53**, 6140 (1982).
- [49] W.E. Spicer, Z. Liliental-Weber, E. Weber, N. Newman, T. Kendelewicz, R. Cao, C. McCants, P. Mahowald, K. Miyano, I. Lindau. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 1245 (1988).
- [50] W.E. Spicer, N. Newman, C.J. Spindt, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 2084 (1990).
- [51] C.L. Hinkle, M. Milojevic, B. Brennan, A.M. Sonnet, F.S. Aguirre-Tostado, G.J. Hughes, E.M. Vogel, R.M. Wallace. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 162101 (2009).
- [52] G.S. Chang, W.C. Hwang, Y.C. Wang, Z.P. Yang, J.S. Hwang. *J. Appl. Phys.*, **86**, 1765 (1999).
- [53] H. Ito, T. Ishibashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 88 (1994).
- [54] M. Passlack, M. Hong, J.P. Mannaerts, J.R. Kwo, L.W. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3605 (1996).
- [55] J. Lloyd-Hughes, S.K.E. Merchant, L. Fu, H.H. Tan, C. Jagadish, E. Castro-Camus, M.B. Johnson. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 232102 (2006).
- [56] M.V. Lebedev, T. Mayer. *Phys. Status Solidi A*, **211**, 2005 (2014).
- [57] M.V. Lebedev, P.A. Dementev, T.V. Lvova, V.L. Berkovits. *J. Mater. Chem. C*, **7**, 7327 (2019).
- [58] M.V. Lebedev, E.V. Kunitsyna, W. Calvet, T. Mayer, W. Jaegermann. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 15996 (2013).
- [59] R. Nishitani, H. Iwasaki, Y. Mizokawa, S. Nakamura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 321 (1978).
- [60] B. Kaiser, D. Fertig, J. Ziegler, J. Klett, S. Hoch, W. Jaegermann. *ChemPhysChem*, **13**, 3053 (2012).
- [61] D.M. Zhernokletov, H. Dong, B. Brennan, J. Kim, R.M. Wallace. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **30**, 04E103 (2012).
- [62] Z.Y. Liu, B. Hawkins, T.F. Kuech. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**, 71 (2003).
- [63] Z.Y. Liu, D.A. Saulys, T.F. Kuech. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4391 (2004).
- [64] E.A. Plis. *Adv. Electron.*, **2014**, 246769 (2014).
- [65] A. Ali, H.S. Madan, A.P. Kirk, D.A. Zhao, D.A. Mourey, M.K. Hudait, R.M. Wallace, T.N. Jackson, B.R. Bennett, J.B. Boos, S. Datta. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 143502 (2010).
- [66] L. Jedral, H.E. Ruda, R. Sodhi, H. Ma, L. Mannik. *Can. J. Phys.*, **70**, 1050 (1992).
- [67] H. Morota, S. Adachi. *J. Appl. Phys.*, **100**, 054904 (2006).
- [68] H. Morota, S. Adachi. *J. Appl. Phys.*, **101**, 113518 (2007).
- [69] M.V. Lebedev, T.V. Lvova, I.V. Sedova. *J. Mater. Chem. C*, **6**, 5760 (2018).
- [70] P.W. Chye, C.Y. Su, I. Lindau, C.M. Garner, P. Pianetta, W.E. Spicer. *Surf. Sci.*, **88**, 439 (1979).
- [71] V.M. Bermudez. *J. Appl. Phys.*, **114**, 024903 (2013).
- [72] P.S. Dutta, H.L. Bhat, V. Kumar. *J. Appl. Phys.*, **81**, 5821 (1997).
- [73] A.P. Kirk, M. Milojevic, J. Kim, R.M. Wallace. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 202905 (2010).
- [74] B. Brennan, G. Hughes. *J. Appl. Phys.*, **108**, 053516 (2010).
- [75] C.B.M. Andersson, U.O. Karlsson, M.C. Håkansson, L.Ö. Olsson, L. Ilver, P.-O. Nilsson, J. Kanski, P.E.S. Persson. *Phys. Rev. B*, **54**, 1833 (1996).
- [76] P. De Padova, C. Quaresima, P. Perfetti, R. Larciprete, R. Brochier, C. Richter, V. Ilakovac, P. Bencok, C. Teodororescu, V.Y. Aristov, R.L. Johnson, K. Hricovini. *Surf. Sci.*, **482-485**, 587 (2001).
- [77] M.J. Lowe, T.D. Veal, A.P. Mowbray, C.F. McConville. *Surf. Sci.*, **544**, 320 (2003).
- [78] L.F.J. Piper, T.D. Veal, M.J. Lowe, C.F. McConville. *Phys. Rev. B*, **73**, 195321 (2006).
- [79] P.D.C. King, T.D. Veal, M.J. Lowe, C.F. McConville. *J. Appl. Phys.*, **104**, 083709 (2008).
- [80] T.V. Lvova, A.L. Shakhmin, I.V. Sedova, M.V. Lebedev. *Appl. Surf. Sci.*, **311**, 300 (2014).
- [81] C. Adelman, D. Cuypers, M. Tallarida, L.N.J. Rodriguez, A. De Clercq, D. Friedrich, T. Conard, A. Delabie, J.W. Seo, J.-P. Locquet, S. De Gendt, D. Schmeisser, S. Van Elshocht, M. Caymax. *Chem. Mater.*, **25**, 1078 (2013).
- [82] D. Cuypers, D.H. van Dorp, M. Tallarida, S. Brizzi, T. Conard, L.N.J. Rodriguez, M. Mees, S. Arnauts, D. Schmeisser, C. Adelman, S. De Gendt. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **3**, N3016 (2014).
- [83] J.M. Moison, M. Van Rompay, M. Bensoussan. *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1362 (1986).
- [84] G. Chen, S.B. Visbeck, D.C. Law, R.F. Hicks. *J. Appl. Phys.*, **91**, 9362 (2002).
- [85] N. Newman, W.E. Spicer, T. Kendelewicz, I. Lindau. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 931 (1986).
- [86] J. Mäkelä, A. Lahti, M. Tuominen, M. Yasir, M. Kuzmin, P. Laukkanen, K. Kokko, M.P.J. Punkkinen, H. Dong, B. Brennan, R.M. Wallace. *Sci. Rep.*, **9**, 1462 (2019).
- [87] M. Kobayashi, P.T. Chen, Y. Sun, N. Goel, P. Majhi, M. Garner, W. Tsai, P. Pianetta, Y. Nishi. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 182103 (2008).
- [88] A. Nainani, Y. Sun, T. Irisawa, Z. Yuan, M. Kobayashi, P. Pianetta, B.R. Bennett, J.B. Boos, K.C. Saraswat. *J. Appl. Phys.*, **109**, 114908 (2011).
- [89] M.M. May, H.-J. Lewerenz, D. Lackner, F. Dimroth, T. Hannappel. *Nature Commun.*, **6**, 8286 (2015).
- [90] A. Höglund, C.W.M. Castleton, M. Göthelid, B. Johansson, S. Mirbt. *Phys. Rev. B*, **74**, 075332 (2006).
- [91] W.K. Liu, M.B. Santos. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 647 (1996).
- [92] A. Guillén-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, M. López-López, E. López-Luna, I. Hernández-Calderón. *Thin Sol. Films*, **373**, 159 (2000).
- [93] H. Morota, S. Adachi. *J. Appl. Phys.*, **105**, 123520 (2009).
- [94] J.J. Kelly, J.E.A.M. van den Meerakker, P.H.L. Notten, R.P. Tjiburg. *Phil. Techn. Rev.*, **44**, 61 (1988).
- [95] C. Bryce, D. Berk. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4464 (1996).
- [96] S. Adachi, K. Oe. *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2427 (1983).

- [97] Z. Liu, Y. Sun, F. Machuca, P. Pianetta, W. Spicer, R.F.W. Pease. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21**, 212 (2003).
- [98] S. Osakabe, S. Adachi. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 290 (1997).
- [99] D. Aureau, R. Chaghi, I. Gerard, H. Sik, J. Fleury, A. Etcheberry. *Appl. Surf. Sci.*, **276**, 182 (2013).
- [100] D.H. van Dorp, S. Arnauts, F. Holsteyns, S. De Gendt. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **4**, N5061 (2015).
- [101] P.H.L. Notten, J.J. Kelly, H.K. Kuiken. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1226 (1986).
- [102] J.J. Kelly, A.C. Reynders. *Appl. Surf. Sci.*, **29**, 149 (1987).
- [103] P.H.L. Notten. *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2641 (1984).
- [104] J. Mukherjee, B. Erickson, S. Maldonado. *J. Electrochem. Soc.*, **157**, H487 (2010).
- [105] A.R. Clawson. *Mater. Sci. Engin. R*, **31**, 1 (2001).
- [106] G.C. DeSalvo, C.A. Bozada, J.L. Ebel, D.C. Look, J.P. Barrette, C.L.A. Cerny, R.W. Dettmer, J.K. Gillespie, C.K. Havasy, T.J. Jenkins, K. Nakano, C.I. Pettiford, T.K. Quach, J.S. Sewell, G.D. Via. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3652 (1996).
- [107] Y. Sun, Z. Liu, F. Machuca, P. Pianetta, W.E. Spicer. *J. Appl. Phys.*, **97**, 124902 (2005).
- [108] R.P. Vasquez, B.F. Lewis, F.J. Grunthaler. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**, 791 (1983).
- [109] A. Salètes, J. Massies, J.P. Contour. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L48 (1986).
- [110] O.E. Tereshchenko, S.I. Chikichev, A.S. Terekhov. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 2655 (1999).
- [111] O.E. Tereshchenko, V.L. Alperovich, A.S. Terekhov. *Surf. Sci.*, **600**, 577 (2006).
- [112] O.E. Tereshchenko, D. Paget, P. Chiaradia, J.E. Bonnet, F. Wiame, A. Teleb-Ibrahimi. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4280 (2003).
- [113] O.E. Tereshchenko, E. Placidi, D. Paget, P. Chiaradia, A. Balzarotti. *Surf. Sci.*, **570**, 237 (2004).
- [114] O.E. Tereshchenko, D. Paget, A.C.H. Rowe, V.L. Berkovits, P. Chiaradia, B.P. Doyle, S. Nannarone. *Surf. Sci.*, **603**, 518 (2009).
- [115] O.E. Tereshchenko, D. Paget, P. Chiaradia, E. Placidi, J.E. Bonnet, F. Wiame, A. Teleb-Ibrahimi. *Surf. Sci.*, **600**, 3160 (2006).
- [116] O.E. Tereshchenko. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 7684 (2006).
- [117] T. Mayer, K. Schwanitz, B. Kaiser, A. Hajduk, M.V. Lebedev, W. Jaegermann. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **221**, 116 (2017).
- [118] X. Zhang, S. Ptasinska. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 4259 (2014).
- [119] M.M. May, H.-J. Lewerenz, T. Hannappel. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 19032 (2014).
- [120] M. Bomers, D.M. Di Paola, L. Cerutti, T. Michel, R. Arinero, E. Tournié, A. Patané, T. Taliercio. *Semicond. Sci. Technol.*, **33**, 095009 (2018).
- [121] M.V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 20421 (2009).
- [122] M.V. Lebedev, D. Ensling, R. Hunger, T. Mayer, W. Jaegermann. *Appl. Surf. Sci.*, **229**, 226 (2004).
- [123] I. Krylov, A. Gavrilov, M. Eizenberg, D. Ritter. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 063504 (2012).
- [124] Y. Lechaux, A.B. Fadjie-Djomkam, M. Pastorek, X. Wallart, S. Bollaert, N. Wichmann. *J. Appl. Phys.*, **124**, 175302 (2018).
- [125] V.L. Alperovich, O.E. Tereshchenko, N.S. Rudaya, D.V. Sheglov, A.V. Latyshev, A.S. Terekhov. *Appl. Surf. Sci.*, **235**, 249 (2004).
- [126] E. Yablonovitch, C.J. Sandroff, R. Bhat, T. Gmitter. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 439 (1987).
- [127] V.L. Berkovits, V.P. Ulin, T.V. L'vova, A. Izumi. *Proc. 7th Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“* (Ioffe Institute, 1999).
- [128] V.L. Berkovits, T.V. L'vova, V.P. Ulin. *Vacuum*, **57**, 201 (2000).
- [129] V.L. Berkovits, V.P. Ulin, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, G. Perna, V. Capozzi. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3739 (2002).
- [130] V.L. Berkovits, D. Paget, A.N. Karpenko, V.P. Ulin, O.E. Tereshchenko. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 022104 (2007).
- [131] N.A. Valisheva, M.S. Aksenov, V.A. Golyashov, T.A. Levtsova, A.P. Kovchavtsev, A.K. Gutakovskii, S.E. Khandarkhaeva, A.V. Kalinkin, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov, O.E. Tereshchenko. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 161601 (2014).
- [132] N.A. Valisheva, A.V. Bakulin, M.S. Aksenov, S.E. Khandarkhaeva, S.E. Kulkova. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 20744 (2017).
- [133] S.R. Lunt, G.N. Ryba, P.G. Santangelo, N.S. Lewis. *J. Appl. Phys.*, **70**, 7449 (1991).
- [134] O.S. Nakagawa, S. Ashok, C.W. Sheen, J. Mårtensson, D.L. Allara. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 3759 (1991).
- [135] C.W. Sheen, J.-J. Shi, J. Mårtensson, A.N. Parikh, D.L. Allara. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1514 (1992).
- [136] C.D. Bain. *Adv. Mater.*, **4**, 591 (1992).
- [137] X. Ding, K. Moumanis, J.J. Dubowski, L. Tay, N.L. Rowell. *J. Appl. Phys.*, **99**, 054701 (2006).
- [138] H.A. Budz, M.C. Biesinger, R.R. LaPierre. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **27**, 637 (2009).
- [139] A. Vilan, A. Shanzer, D. Cahen. *Nature*, **404**, 166 (2000).
- [140] M.P. Stewart, F. Maya, D.V. Kosynkin, S.M. Dirk, J.J. Stapleton, C.L. McGuinness, D.L. Allara, J.M. Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 370 (2004).
- [141] A.M. Botelho do Rego, A.M. Ferraria, J. El Beghdadi, F. Debontridder, P. Brogueira, R. Naaman, M.R. Vilar. *Langmuir*, **21**, 8765 (2005).
- [142] I. Nevo, S.R. Cohen. *Surf. Sci.*, **583**, 297 (2005).
- [143] G. Ashkenasy, D. Cahen, R. Cohen, A. Shanzer, A. Vilan. *Acc. Chem. Res.*, **35**, 121 (2002).
- [144] B.A. MacLeod, K.X. Steirer, J.L. Young, U. Koldemir, A. Sellinger, J.A. Turner, T.G. Deutsch, D.C. Olson. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 11346 (2015).
- [145] T.A. Tanzer, P.W. Bohn, I.V. Roshchin, L.H. Greene, J.F. Klem. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2794 (1999).
- [146] T. Kaindl, K. Adlkofer, T. Morita, J. Umemura, O. Kononov, S. Kimura, M. Tanaka. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 22677 (2010).
- [147] L. Zhou, X. Chu, Y. Chi, X. Yang. *Crystals*, **9**, 130 (2019).
- [148] K. Gartsman, D. Cahen, A. Kadyshevitch, J. Libman, T. Moav, R. Naaman, A. Shanzer, V. Umansky, A. Vilan. *Chem. Phys. Lett.*, **283**, 301 (1998).
- [149] M.T. Sheldon, C.N. Eisler, H.W. Atwater. *Adv. Energy. Mater.*, **2**, 339 (2012).
- [150] N.C. Henry, A. Brown, D.B. Knorr, N. Baril, E. Nallon, J.L. Lenhart, M. Tidrow, S. Bandara. *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 011606 (2016).
- [151] P. Arudra, G.M. Marshall, N. Liu, J.J. Dubowski. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 2891 (2012).
- [152] K. Adlkofer, W. Eck, M. Grunze, M. Tanaka. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 587 (2003).
- [153] L. Mohaddes-Ardabili, L.J. Martínez-Miranda, J. Silverman, A. Christou, L.G. Salamanca-Riba, M. Al-Sheikhly. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 192 (2003).
- [154] Y. Cho, A. Ivanisevic. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 12731 (2005).

- [155] S.A. Jewett, A. Ivanisevic. *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1451 (2012).
- [156] S.A. Jewett, J.A. Yoder, A. Ivanisevic. *Appl. Surf. Sci.*, **261**, 842 (2012).
- [157] S.M. Lubner, K. Adlkofer, U. Rant, A. Ulman, A. Götzhäuser, M. Grunze, D. Schuh, M. Tanaka, M. Tornow, G. Abstreiter. *Physica E*, **21**, 1111 (2004).
- [158] R. Stine, D.Y. Petrovykh. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **172**, 42 (2009).
- [159] M. Losurdo, P.C. Wu, T.-H. Kim, G. Bruno, A.S. Brown. *Langmuir*, **28**, 1235 (2012).
- [160] S.L. Peczonczyk, J. Mukherjee, A.I. Carim, S. Maldonado. *Langmuir*, **28**, 4672 (2012).
- [161] V. Lazarescu, A.-M. Toader, M. Enache, L. Preda, M. Anastasescu, G. Dobrescu, C. Negrila, M.F. Lazarescu. *Electrochim. Acta*, **176**, 112 (2015).
- [162] J.J. Dubowski, O. Voznyy, G.M. Marshall. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 5714 (2010).
- [163] H.A. Budz, M.M. Ali, Y. Li, R.R. LaPierre. *J. Appl. Phys.*, **107**, 104702 (2010).
- [164] V. Duplan, E. Frost, J.J. Dubowski. *Sensors Actuators B*, **160**, 46 (2011).
- [165] E. Nazemi, W.M. Hassen, E.H. Frost, J.J. Dubowski. *Biosensors and Bioelectron.*, **93**, 234 (2017).
- [166] M.R. Azizian, W.M. Hassen, D. Morris, E.H. Frost, J.J. Dubowski. *Biointerphases*, **11**, 019301 (2016).
- [167] L. Tang, I.S. Chun, Z. Wang, J. Li, X. Li, Y. Lu. *Anal. Chem.*, **85**, 9522 (2013).
- [168] C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.C. Bischoff, R. Bhat. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 33 (1987).
- [169] W.H. Choi, G. You, M. Abraham, S.-Y. Yu, J. Liu, L. Wang, J. Xu, S.E. Mohney. *J. Appl. Phys.*, **116**, 013103 (2014).
- [170] N.V. Kryzhanovskaya, E.I. Moiseev, Yu.S. Polubavkina, F.I. Zubov, M.V. Maximov, A.A. Lipovskii, M.M. Kulagina, S.I. Troshkov, V.-M. Korpjärvi, T. Niemi, R. Isoaho, M. Guina, M.V. Lebedev, T.V. Lvova, A.E. Zhukov. *J. Appl. Phys.*, **120**, 233103 (2016).
- [171] M.-S. Park, M. Razaee, K. Barnhart, C.L. Tan, H. Mohseni. *J. Appl. Phys.*, **121**, 233105 (2017).
- [172] K. Banerjee, S. Ghosh, S. Mallick, E. Plis, S. Krishna. *J. Electron. Mater.*, **38**, 1944 (2009).
- [173] М.В. Лебедев, В.В. Шерстнев, Е.В. Куницына, И.А. Андреев, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **45**, 535 (2011).
- [174] E. Papis-Polakowska, J. Kaniewski, J. Szade, W. Rzedkiewicz, A. Jasik, J. Jureńczyk, Z. Orman, A. Wawro. *Thin Sol. Films*, **567**, 77 (2014).
- [175] R.K. Oxland, F. Rahman. *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 085020 (2008).
- [176] Y.-S. Lin, Y.-J. Jou, P.-C. Huang. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 063506 (2009).
- [177] C.-F. Yen, M.-K. Lee. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **30**, 052201 (2012).
- [178] A. Higuera-Rodriguez, B. Romeira, S. Birindelli, L.E. Black, E. Smalbrugge, P.J. van Veldhoven, W.M.M. Kessels, M.K. Smit, A. Fiore. *Nano Lett.*, **17**, 2627 (2017).
- [179] N. Tajik, C.M. Haapamaki, R.R. LaPierre. *Nanotechnology*, **23**, 315703 (2012).
- [180] N. Tajik, A.C.E. Chia, R.R. LaPierre. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 203122 (2012).
- [181] B. Granados-Alpizar, F.L. Lie, A.J. Muscat. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **31**, 01A143 (2013).
- [182] L. Chauhan, D.R. Gajula, D. McNeill, G. Hughes. *Appl. Surf. Sci.*, **317**, 696 (2014).
- [183] M.S. Carpenter, M.R. Melloch, M.S. Lundstrom, S.P. Tobin. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2157 (1988).
- [184] J.-F. Fan, H. Oigawa, Y. Nannichi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1331 (1988).
- [185] H.H. Lee, R.J. Racicot, S.H. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 724 (1989).
- [186] K.C. Hwang, S.S. Li. *J. Appl. Phys.*, **67**, 2162 (1990).
- [187] Y. Wang, Y. Darici, P.H. Holloway. *J. Appl. Phys.*, **71**, 2746 (1992).
- [188] E.D. Lu, F.P. Zhang, S.H. Xu, X.J. Yu, P.S. Xu, Z.F. Han, F.Q. Xu, X.Y. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2282 (1996).
- [189] R. Stine, E.H. Aifer, L.J. Whitman, D.Y. Petrovykh. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7121 (2009).
- [190] B.A. Kuruvilla, S.V. Ghaisas, A. Datta, S. Banerjee, S.K. Kulkarni. *J. Appl. Phys.*, **73**, 4384 (1993).
- [191] J. Sun, D.J. Seo, W.L. O'Brien, F.J. Himpel, A.B. Ellis, T.F. Kuech. *J. Appl. Phys.*, **85**, 969 (1999).
- [192] J. Arokiaraj, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 6587 (1999).
- [193] P. Premchander, R. Jayavel, D. Arivuoli, K. Baskar. *J. Cryst. Growth*, **263**, 454 (2004).
- [194] Z.S. Li, W.Z. Cai, R.Z. Su, G.S. Dong, D.M. Huang, X.M. Ding, X.Y. Hou, X. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3425 (1994).
- [195] L.J. Gao, G.W. Anderson, F. Esposito, P.R. Norton, B.F. Mason, Z.-H. Lu, M.J. Graham. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 2053 (1995).
- [196] D.N. Gnoth, D. Wolfram, A. Patchett, S. Hohenecker, D.R.T. Zahn, A. Leslie, I.T. McGovern, D.A. Evans. *Appl. Surf. Sci.*, **123/124**, 120 (1998).
- [197] P. Tomkiewicz, S. Arabasz, B. Adamowicz, M. Miczek, J. Mizsei, D.R.T. Zahn, H. Hasegawa, J. Szuber. *Surf. Sci.*, **603**, 498 (2009).
- [198] Y. Wu, Y. Liu, X.M. Ding, E.G. Obbard, X.Z. Wang, H.J. Ding, X.Y. Hou, X.B. Li. *Appl. Surf. Sci.*, **228**, 5 (2004).
- [199] Z.L. Yuan, X.M. Ding, H.T. Hu, Z.S. Li, J.S. Yang, X.Y. Miao, X.Y. Chen, X.A. Cao, X.Y. Hou, E.D. Lu, S.H. Xu, P.S. Xu, X.Y. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3081 (1997).
- [200] Z.L. Yuan, X.M. Ding, B. Lai, X.Y. Hou, E.D. Lu, P.S. Xu, X.Y. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2977 (1998).
- [201] Z.L. Yuan, B. Lai, X.M. Ding, X.Y. Hou. *Appl. Surf. Sci.*, **134**, 69 (1998).
- [202] X. Zhang, A.Z. Li, C. Lin, Y.L. Zheng, G.Y. Xu, M. Qi, Y.G. Zhang. *J. Cryst. Growth*, **251**, 782 (2003).
- [203] N. Eassa, D.M. Murape, J.H. Neethling, R. Betz, E. Coetsee, H.C. Swart, A. Venter, J.R. Botha. *Surf. Sci.*, **605**, 994 (2011).
- [204] D.M. Murape, N. Eassa, C. Nyamhere, J.H. Neethling, R. Betz, E. Coetsee, H.C. Swart, J.R. Botha, A. Venter. *Physica B*, **407**, 1675 (2012).
- [205] D.M. Murape, N. Eassa, J.H. Neethling, R. Betz, E. Coetsee, H.C. Swart, J.R. Botha, A. Venter. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 6753 (2012).
- [206] D. Tao, Y. Cheng, J. Liu, J. Su, T. Liu, F. Yang, F. Wang, K. Cao, Z. Dong, Y. Zhao. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **40**, 685 (2015).
- [207] В.Н. Бессолов, А.Ф. Иванков, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев. *Письма ЖТФ*, **21** (1), 46 (1995).
- [208] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 2761 (1996).
- [209] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev. *Mater. Sci. Eng. B*, **44**, 376 (1997).

- [210] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, B.V. Tsarenkov, Yu.M. Sher-nyakov. *Mater. Sci. Eng. B*, **44**, 380 (1997).
- [211] R. Hakimi, M.-C. Amann. *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 778 (1997).
- [212] C. Huh, S.-W. Kim, H.-S. Kim, H.-M. Kim, H. Hwang, S.-J. Park. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1766 (2001).
- [213] K. Amarnath, R. Grover, S. Kanakaraju, P.-T. Ho. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **17**, 2280 (2005).
- [214] E.I. Moiseev, N.V. Kryzhanovskaya, M.V. Maximov, A.M. Mozharov, A.S. Gudovskikh, A.S. Polushkin, I.S. Mukhin, Yu.A. Guseva, M.M. Kulagina, S.I. Troshkov, T. Niemi, R. Isoaho, M. Guina, A.E. Zhukov. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **917**, 052002 (2017).
- [215] N. Tajik, Z. Peng, P. Kuyanov, R.R. LaPierre. *Nanotechnology*, **22**, 225402 (2011).
- [216] C. Huh, S.-W. Kim, H.-S. Kim, I.-H. Lee, S.-J. Park. *J. Appl. Phys.*, **87**, 4591 (2000).
- [217] S.C. Han, J.-K. Kim, J.Y. Kim, D.M. Lee, J.-S. Yoon, J.-K. Kim, E.F. Schubert, J.-M. Lee. *J. Nanosci. Nanotechnology*, **13**, 5715 (2013).
- [218] T.H. Yu, L. Yan, W. You, R.B. Laghumavarapu, D. Huffaker, C. Ratsch. *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 173902 (2013).
- [219] D.J. Carrad, A.M. Burke, P.J. Reece, R.W. Lyttleton, D.E.J. Waddington, A. Rai, D. Reuter, A.D. Wieck, A.P. Micolich. *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**, 325304 (2013).
- [220] T. Ohno, K. Shiraiishi. *Phys. Rev. B*, **42**, 11194 (1990).
- [221] K.N. Ow, X.W. Wang. *Phys. Rev. B*, **54**, 17661 (1996).
- [222] Z. Tian, M.W.C. Dharma-wardana, Z.H. Lu, R. Cao, L.J. Lewis. *Phys. Rev. B*, **55**, 5376 (1997).
- [223] S. Miyamura, Y. Kasai, Y. Yamamura, T. Inokuma, K. Iiyama, S. Takamiya. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 7244 (2003).
- [224] D.F. Li, H.Y. Xiao, X.T. Zu, F. Gao. *Solid State Commun.*, **147**, 141 (2008).
- [225] M. Çakmak, G.P. Srivastava. *Phys. Rev. B*, **57**, 4486 (1998).
- [226] M.B. Лебедев. *ФТТ*, **48**, 152 (2006).
- [227] O. Voznyy, J.J. Dubowski. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3726 (2008).
- [228] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, E.V. Novikov, B.V. Tsarenkov. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**, 10 (1993).
- [229] Е.А. Мелвин-Хьюз. *Равновесие и кинетика реакций в растворах*, пер. с англ. под ред. д.х.н. И.П. Белецкой (М., Химия, 1975). [E.A. Moelwyn-Hughes. *The Chemical Statics and Kinetics of Solutions* (Academic Press, N. Y., 1971)].
- [230] B.J. Scromme, C.J. Sandroff, E. Yablonovitch, T. Gmitter. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 2022 (1987).
- [231] A.A. Viggiano, S.T. Arnold, R.A. Morris, A.F. Ahrens, P.M. Hierl. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14397 (1996).
- [232] J. Cioslowski, M. Martinov. *J. Chem. Phys.*, **103**, 4967 (1995).
- [233] J. Tomasi, M. Persico. *Chem. Rev.*, **94**, 2027 (1994).
- [234] R.G. Parr, W. Yang. *Density functional theory of atoms and molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [235] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker. *Chem. Rev.*, **103**, 1793 (2003).
- [236] R.G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- [237] K. Fukui. *Science*, **218**, 747 (1982).
- [238] P.W. Ayers, R.G. Parr. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2010 (2000).
- [239] W. Yang, W.J. Mortier. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5708 (1986).
- [240] M.V. Lebedev. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5427 (2001).
- [241] M.V. Lebedev. *Chem. Phys. Lett.*, **419**, 96 (2006).
- [242] M.V. Lebedev. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 8016 (2008).
- [243] G. De Luca, E. Sicilia, N. Russo, T. Mineva. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1494 (2002).
- [244] R.K. Roy, S. Krishnamurti, P. Geerlings, S. Pal. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3746 (1998).
- [245] P. Piquini, A. Fazio, A. Dal Pino, jr. *Surf. Sci.*, **313**, 41 (1994).
- [246] F. Méndez, J.L. Gázquez. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9298 (1994).
- [247] M.D. Pashley. *Phys. Rev. B*, **40**, 10481 (1989).
- [248] M.V. Lebedev, T. Mayer, W. Jaegermann. *Surf. Sci.*, **547**, 171 (2003).
- [249] T. Mayer, M. Lebedev, R. Hunger, W. Jaegermann. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 31 (2005).
- [250] P. Kruse, J.G. McLean, A.C. Kummel. *J. Chem. Phys.*, **113**, 2060 (2000).
- [251] D.E. Aspnes. *Surf. Sci.*, **132**, 406 (1983).
- [252] T.J. Drummond. *Phys. Rev. B*, **59**, 8182 (1999).
- [253] V.N. Bessolov, A.F. Ivankov, M.V. Lebedev. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 1018 (1995).
- [254] W. Yang, R.G. Parr. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **82**, 6723 (1985).
- [255] G.N. Ryba, C.N. Kenyon, N.S. Lewis. *J. Phys. Chem.*, **97**, 13814 (1993).
- [256] R.G. Parr, Z. Zhou. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 256 (1993).
- [257] L. Koenders, M. Blömacher, W. Mönch. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 1416 (1988).
- [258] M. Büchel, H. Lüth. *Surf. Sci.*, **87**, 285 (1979).
- [259] A. Hajduk, M.V. Lebedev, B. Kaiser, W. Jaegermann. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 21144 (2018).
- [260] X. Zhang. *J. Phys. Chem. C*, **123**, 20916 (2019).
- [261] E.V. Kunitsyna, T.V. L'vova, M. S. Dunaevskii, Ya.V. Terent'ev, A.N. Semenov, V.A. Solov'ev, B.Ya. Meltser, S.V. Ivanov, Yu.P. Yakovlev. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 5644 (2010).
- [262] M.B. Лебедев, Т.В. Львова, А.Л. Шахмин, О.В. Рахимова, П.А. Деметьев, И.В. Седова. *ФТП*, **53**, 908 (2019).
- [263] F.J. Luque, M. Orozco, P.K. Bhadane, S.R. Gadre. *J. Chem. Phys.*, **100**, 6718 (1994).
- [264] P. Jaramillo, P. Pérez, P. Fuentealba, S. Canuto, K. Coutinho. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 4314 (2009).
- [265] Z.Y. Liu, T.F. Kuech, D.A. Saulys. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2587 (2003).
- [266] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, D.R.T. Zahn. *J. Appl. Phys.*, **82**, 2640 (1997).
- [267] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, A.F. Ivankov, W. Bauhofer, D.R.T. Zahn. *Appl. Surf. Sci.*, **133**, 17 (1998).
- [268] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, N.M. Binh, M. Friedrich, D.R.T. Zahn. *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, 611 (1998).
- [269] D.E. Aspnes, A.A. Studna. *Phys. Rev. B*, **27**, 985 (1983).
- [270] D. Olego, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **24**, 7217 (1981).
- [271] L.A. Farrow, C.J. Sandroff, M.C. Tamargo. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1931 (1987).
- [272] J. Geurts. *Surf. Sci. Rep.*, **18**, 1 (1993).
- [273] M.V. Lebedev, M. Aono. *J. Appl. Phys.*, **87**, 289 (2000).
- [274] M.V. Lebedev, K. Ikeda, H. Noguchi, Y. Abe, K. Uosaki. *Appl. Surf. Sci.*, **267**, 185 (2013).
- [275] J.I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors* (Prentice-Hall, Englewood, N.J., 1971).
- [276] M.C. Beard, G.M. Turner, C.A. Schmuttenmaer. *Phys. Rev. B*, **62**, 15764 (2000).

- [277] I. Riech, E. Marin, P. Diaz, J.J. Alvarado-Gil, J.G. Mendoza-Alvarez, H. Vargas, A. Cruz-Orea, M. Vargas, J. Bernal-Alvarado. *Phys. Status Solidi A*, **169**, 275 (1998).
- [278] G. Kaden, M. Mai. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, 1136 (2005).
- [279] S. Arab, C.-Y. Chi, T. Shi, Y. Wang, D.P. Dapkus, H.E. Jackson, L.M. Smith, S.B. Cronin. *ACS Nano*, **9**, 1336 (2015).
- [280] R.R. LaPierre, A.C.E. Chia, S.J. Gibson, C.M. Haapamaki, J. Boulanger, R. Yee, P. Kuyanov, J. Zhang, N. Tajik, N. Jewell, K.M.A. Rahman. *Phys. Status Solidi RRL*, **7**, 815 (2013).
- [281] E. Barrigón, M. Heurlin, Z. Bi, B. Monemar, L. Samuelson. *Chem. Rev.*, **119**, 9170 (2019).
- [282] J.-H. Ko, D. Yoo, Y.-H. Kim. *Chem. Commun.*, **53**, 388 (2017).
- [283] A.C.E. Chia, R.R. LaPierre. *J. Appl. Phys.*, **112**, 063705 (2012).
- [284] L.K. van Vugt, S.J. Veen, E.P.A.M. Bakkers, A.L. Roest, D. Vanmaekelbergh. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12357 (2005).
- [285] S. Naureen, N. Shahid, R. Sanatinia, S. Anand. *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 1620 (2013).
- [286] R. Sanatinia, K.M. Awan, S. Naureen, N. Anttu, E. Ebraert, S. Anand. *Opt. Mater. Express*, **2**, 1671 (2012).
- [287] H.-Y. Cheung, S. Yip, N. Han, G. Dong, M. Fang, Z.-x. Yang, F. Wang, H. Lin, C.-Y. Wong, J.C. Ho. *ACS Nano*, **9**, 7545 (2015).
- [288] C. Speich, F. Dissinger, L. Liborius, U. Hagemann, S.R. Waldvogel, F.-J. Tegude, W. Prost. *Phys. Status Solidi B*, **256**, 1800678 (2019).
- [289] B. Li, S. Li, Y. Sun, S. Li, G. Chen, X. Wang. *Nanotechnology*, **30**, 445704 (2019).
- [290] P.A. Alekseev, M.S. Dunaevskiy, V.P. Ulin, T.V. Lvova, D.O. Filatov, A.V. Nezhdanov, A.I. Mashin, V.L. Berkovits. *Nano Lett.*, **15**, 63 (2015).
- [291] G. Mariani, P.-S. Wong, A.M. Katzenmeyer, F. Léonard, J. Shapiro, D.L. Huffaker. *Nano Lett.*, **11**, 2490 (2011).
- [292] C. Gutsche, R. Niepelt, M. Gnauk, A. Lysov, W. Prost, C. Ronning, F.-J. Tegude. *Nano Lett.*, **12**, 1453 (2012).
- [293] D.B. Suyatin, C. Thelander, M.T. Björk, I. Maximov, L. Samuelson. *Nanotechnology*, **18**, 105307 (2007).
- [294] D. Montemurro, D. Massarotti, P. Lucignano, S. Roddaro, D. Stornaiuolo, D. Ercolani, L. Sorba, A. Tagliacozzo, F. Beltram, F. Tafuri. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **28**, 3429 (2015).
- [295] Y. Xiong, H. Tang, X. Wang, Y. Zhao, Q. Fu, J. Yang, D. Xu. *Sci. Rep.*, **7**, 13252 (2017).
- [296] P. Yu, Z. Li, T. Wu, Y.T. Wang, X. Tong, C.-F. Li, Z. Wang, S.-H. Wei, Y. Zhang, H. Liu, L. Fu, Y. Zhang, J. Wu, H.H. Tan, C. Jagadish, Z.M. Wang. *ACS Nano*, **13**, 13492 (2019).
- [297] Д.Ф. Смирнов, А.С. Трошин. *УФН*, **153**, 233 (1987).
- [298] C.Zhao, T.K. Ng, A. Prabaswara, M. Conroy, S. Jahangir, T. Frost, J. O'Connell, J.D. Holmes, P.J. Parbrook, P. Bhattacharya, B.S. Ooi. *Nanoscale*, **7**, 16658 (2015).
- [299] O.I. Micić, J. Sprague, Z. Lu, A.J. Nozik. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3150 (1996).
- [300] С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов. *Успехи химии*, **85**, 1297 (2016).
- [301] M.S. Skolnick, D.J. Mowbray. *Annual. Rev. Mater. Res.*, **34**, 181 (2004).
- [302] J. Wu, S. Chen, A. Seeds, H. Liu. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48**, 363001 (2015).
- [303] D.V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A.L. Rogach, M. Haase, H. Weller. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12659 (2002).
- [304] T.-G. Kim, D. Zherebetskyy, Y. Bekenstein, M.H. Oh, L.-W. Wang, E. Jang, A.P. Alivisatos. *ACS Nano*, **12**, 11529 (2018).
- [305] S. Adam, D.V. Talapin, H. Borchert, A. Lobo, C. McGinley, A.R.B. de Castro, M. Haase, H. Weller, T. Möller. *J. Chem. Phys.*, **123**, 084706 (2005).
- [306] M.J. Milla, J.M. Ulloa, Á. Guzmán. *Appl. Phys. Express*, **6**, 092002 (2013).
- [307] A. Lin, B.L. Liang, V.G. Dorogan, Yu.I. Mazur, G.G. Tarasov, G.J. Salamo, D.L. Huffaker. *Nanotechnology*, **24**, 075701 (2013).
- [308] G. Trevisi, L. Seravalli, P. Frigeri. *Nano Research*, **9**, 3018 (2016).
- [309] H. Oigawa, J.-F. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara, M. Oshima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L322 (1991).
- [310] L. Biadala, W. Peng, Y. Lambert, J.H. Kim, D. Canneson, A. Houppe, M. Berthe, D. Troadec, D. Deresmes, G. Patriarche, T. Xu, X. Pi, X. Wallart, C. Delerue, M. Bayer, J. Xu, B. Grandidier. *ACS Nano*, **13**, 1961 (2019).
- [311] R.T. Tung. *Appl. Phys. Rev.*, **1**, 011304 (2014).
- [312] J.R. Waldrop. *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 1002 (1984).
- [313] M.S. Carpenter, M.R. Melloch, T.E. Dungan. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 66 (1988).
- [314] J.-F. Fan, H. Oigawa, Y. Nannichi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2125 (1988).
- [315] P.-H. Lai, S.-I. Fu, Y.-Y. Tsai, C.-H. Yen, S.-Y. Cheng, W.-C. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 083502 (2005).
- [316] P.-H. Lai, S.-I. Fu, Y.-Y. Tsai, C.-W. Hung, C.-H. Yen, H.-M. Chuang, W.-C. Liu. *J. Electrochem. Soc.*, **153**, G632 (2006).
- [317] В.Л. Берковиц, Т.В. Львова, В.П. Улин. *ФТП*, **45**, 1637 (2011).
- [318] B. Rotelli, L. Tarricone, E. Gombia, R. Mosca, M. Perotin. *J. Appl. Phys.*, **81**, 1813 (1997).
- [319] C.-L. Lin, Y.-K. Su, J.-R. Chang, S.-M. Chen, W.-L. Li, D.-H. Jaw. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L400 (2000).
- [320] M.-J. Jeng, H.-T. Wang, L.-B. Chang, R.-M. Lin. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 562 (2001).
- [321] G. He, X. Chen, Z. Sun. *Surf. Sci. Rep.*, **68**, 68 (2013).
- [322] T. Gougousi. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **62**, 1 (2016).
- [323] Г.В. Свечникова, С.И. Кольцов, В.Б. Алешковский. *ЖПХ*, **43**, 430 (1970).
- [324] В.Б. Алешковский. *ЖПХ*, **47**, 2145 (1974).
- [325] T. Suntola, J. Hyvärinen. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 177 (1985).
- [326] C.H.L. Goodman, M.V. Pessa. *J. Appl. Phys.*, **60**, R65 (1986).
- [327] C.L. Hinkle, A.M. Sonnet, E.M. Vogel, S. McDonnell, G.J. Hughes, M. Milojevic, B. Lee, F.S. Aguirre-Tostado, K.J. Choi, H.C. Kim, J. Kim, R.M. Wallace. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 071901 (2008).
- [328] J. Gao, G. He, S. Liang, D. Wang, B. Yang. *J. Mater. Chem. C*, **6**, 2546 (2018).
- [329] H.D. Trinh, Y.-C. Lin, H.-C. Wang, C.-H. Chang, K. Kakushima, H. Iwai, T. Kawanago, Y.-G. Lin, C.-M. Chen, Y.-Y. Wong, G.-N. Huang, M. Hudait, E.Y. Chang. *Appl. Phys. Express*, **5**, 021104 (2012).
- [330] Y. Xuan, H.-C. Lin, P.D. Ye. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **54**, 1811 (2007).

- [331] Y.C. Chang, C. Merckling, J. Penaud, C.Y. Lu, W.-E. Wang, J. Dekoster, M. Meuris, M. Caymax, M. Heyns, J. Kwo, M. Hong. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 112901 (2010).
- [332] Y.-P. Gong, A.-D. Li, X.-J. Liu, W.-Q. Zhang, H. Li, D. Wu. *Surf. Interface Anal.*, **43**, 734 (2011).
- [333] Y.-P. Gong, A.-D. Li, X.-F. Li, H. Li, H.-F. Zhai, D. Wu. *Semicond. Sci. Technol.*, **25**, 055012 (2010).
- [334] Y.-Q. Cao, X. Li, L. Zhu, Z.-Y. Cao, D. Wu, A.-D. Li. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **33**, 01A136 (2015).
- [335] C.-H. An, Y.-C. Byun, M.S. Lee, H. Kim. *J. Electrochem. Soc.*, **158**, G242 (2011).
- [336] C.-F. Yen, M.-K. Lee. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **30**, 052201 (2012).
- [337] H.-K. Kang, Y.-S. Kang, M. Baik, K.-S. Jeong, D.-K. Kim, J.-D. Song, M.-H. Cho. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 7226 (2018).
- [338] H.S. Jin, Y.J. Cho, T.J. Seok, D.H. Kim, D.W. Kim, S.-M. Lee, J.-B. Park, D.-J. Yun, S.K. Kim, C.S. Hwang, T.J. Park. *Appl. Surf. Sci.*, **357**, 2306 (2015).
- [339] D.H. van Dorp, L. Nyns, D. Cuypers, T. Ivanov, S. Brizzi, M. Tallarida, C. Fleischmann, P. Hönicke, M. Müller, O. Richard, D. Schmeißer, S. De Gendt, D. Lin, C. Adelman. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **1**, 2190 (2019).
- [340] U. Peralagu, I.M. Povey, P. Carolan, J. Lin, R. Contreras-Guerrero, R. Droopad, P. Hurley, I.G. Thayne. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 162907 (2014).
- [341] É. O'Connor, B. Brennan, V. Djara, K. Cherkaoui, S. Monaghan, S.B. Newcomb, R. Contreras, M. Milojevic, G. Hughes, M.E. Pemble, R.M. Wallace, P.K. Hurley. *J. Appl. Phys.*, **109**, 024101 (2011).
- [342] L. Zhao, Z. Tan, R. Bai, N. Cui, J. Wang, J. Xu. *Appl. Phys. Express*, **6**, 056502 (2013).
- [343] W.-J. Hsueh, C.-Y. Chen, C.-M. Chang, J.-I. Chyi. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **35**, 01B106 (2017).
- [344] S.-H. Yoon, K. Kato, C. Yokoyama, D.-H. Ahn, M. Takenaka, S. Takagi. *J. Appl. Phys.*, **126**, 184501 (2019).
- [345] S.K. Kim, D.-M. Geum, H.-R. Lim, H. Kim, J.-H. Han, D.K. Hwang, J.D. Song, H.-j. Kim, S. Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **115**, 143502 (2019).
- [346] Y. Lechaux, A.B. Fadje-Djomkam, S. Bollaert, N. Wichmann. *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 131602 (2016).
- [347] R. Driad, Z.H. Lu, S. Charbonneau, W.R. McKinnon, S. Laframboise, P.J. Poole, S.P. McAlister. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 665 (1998).
- [348] Z. Jin, W. Prost, S. Neumann, F.J. Tegude. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**, 1060 (2004).
- [349] S.-I. Fu, S.-Y. Cheng, P.-H. Lai, Y.-Y. Tsai, C.-W. Hung, C.-H. Yen, W.-C. Liu. *J. Electrochem. Soc.*, **153**, G938 (2006).
- [350] S.L. McCall, A.F.J. Levi, R.E. Slusher, S.J. Pearton, R.A. Logan. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 289 (1992).
- [351] S. Koseki, B. Zhang, K. De Greve, Y. Yamamoto. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 051110 (2009).
- [352] W.S. Hobson, F. Ren, U. Mohideen, R.E. Slusher, M. Lamont Schnoes, S.J. Pearton. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 642 (1995).
- [353] A. Rogalski, P. Martyniuk, M. Kopytko. *Appl. Phys. Rev.*, **4**, 031304 (2017).
- [354] M.-S. Park, M. Razaee, K. Barnhart, C.L. Tan, H. Mohseni. *J. Appl. Phys.*, **121**, 233105 (2017).
- [355] E.K. Duerr, M.J. Manfra, M.A. Diagne, R.J. Bailey, J.P. Donnelly, M.K. Connors, G.W. Turner. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 231115 (2007).
- [356] R.R. LaPierre, M. Robson, K.M. Azizur-Rahman, P. Kuyanov. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50**, 123001 (2017).
- [357] G.R. Savich, D.E. Sidor, X. Du, G.W. Wicks, M.C. Debnath, T.D. Mishima, M.B. Santos, T.D. Golding, M. Jain, A.P. Craig, A.R.J. Marshall. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **35**, 02B105 (2017).
- [358] D. Sheela, N. DasGupta. *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 035018 (2008).
- [359] S.S. Kang, D.-M. Geum, K. Kwak, J.-H. Kang, C.-H. Shim, H.Y. Hyun, S.H. Kim, W.J. Choi, S.-H. Choi, M.-C. Park, J.D. Song. *Sci. Rep.*, **9**, 12875 (2019).
- [360] A. Chen, B.-C. Juang, D. Ren, B. Liang, D.L. Prout, A.F. Chatziioannou, D.L. Huffaker. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, 090907 (2019).
- [361] B.-M. Nguyen, D. Hoffman, P.-Y. Delaunay, M. Razeghi. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 163511 (2007).
- [362] И.А. Андреев, Е.В. Куницына, В.М. Лантратов, Т.В. Львова, М.П. Михайлова, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **31**, 653 (1997).
- [363] A. Gin, Y. Wei, A. Bajowala, V. Yazdanpanah, M. Razeghi, M. Tidrow. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2037 (2004).
- [364] J. Hoffmann, T. Lehnert, D. Hoffmann, H. Fouckhardt. *Semicond. Sci. Technol.*, **24**, 065008 (2009).
- [365] M.R. Ravi, A. DasGupta, N. DasGupta. *J. Cryst. Growth*, **268**, 359 (2004).
- [366] K. Banerjee, S. Ghosh, E. Plis, S. Krishna. *J. Electron. Mater.*, **39**, 2210 (2010).
- [367] L.X. Zhang, W.G. Sun, X.F. Zhang, X.B. Zhu, X.C. Cao, J.J. Si. *Appl. Phys. A*, **117**, 853 (2014).
- [368] L.X. Zhang, W.G. Sun, Y.Q. Lv, M. Li, J.X. Ding, J.J. Si. *Appl. Phys. A*, **118**, 547 (2015).
- [369] P.-Y. Delaunay, A. Hood, B.M. Nguyen, D. Hoffman, Y. Wei, M. Razeghi. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 091112 (2007).
- [370] N.A. Kalyuzhnyy, V.V. Evstropov, V.M. Lantratov, S.A. Mintairov, M.A. Mintairov, A.S. Gudovskikh, A. Luque, V.M. Andreev. *Int. J. Photoenergy*, **2014**, 836284 (2014).
- [371] O. Khaselev, J.A. Turner. *Science*, **280**, 425 (1998).
- [372] J.L. Young, M.A. Steiner, H. Döschner, R.M. France, J.A. Turner, T.G. Detsch. *Nature Energy*, **2**, 17028 (2017).
- [373] W.-H. Cheng, M.H. Richter, M.M. May, J. Ohlmann, D. Lackner, F. Dimroth, T. Hannappel, H.A. Atwater, H.-J. Lewerenz. *ACS Energy Lett.*, **3**, 1795 (2018).
- [374] L.-W. Lai, J.-T. Chen, L.-R. Lou, C.-H. Wu, C.-T. Lee. *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B1270 (2008).
- [375] Н.М. Лебедева, А.А. Усикова, В.В. Евструпов, М.В. Лебедев, В.П. Улин, В.М. Лантратов, В.М. Андреев. *ЖТФ*, **84** (6), 92 (2014).
- [376] M. Chitambar, Z. Wang, Y. Liu, A. Rocket, S. Maldonado. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10670 (2012).
- [377] H. Lim, J.L. Young, J.F. Geisz, D.J. Friedman, T.G. Deutsch, J. Yoon. *Nature Commun.*, **10**, 3388 (2019).
- [378] D. Khatiwada, M. Rathi, P. Dutta, S. Sun, C.A. Favela, Y. Yao, Y. Li, S. Pouladi, J.H. Ryou, V. Selvamani. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3114 (2019).
- [379] A.M. Burke, D.E.J. Waddington, D.J. Carrad, R.W. Lyttleton, H.H. Tan, P.J. Reece, O. Klochan, A.R. Hamilton, A. Rai, D. Reuter, A.D. Wieck, A.P. Micolich. *Phys. Rev. B*, **86**, 165309 (2012).
- [380] M.V. Lebedev, M. Shimomura, Y. Fukuda. *Surf. Interface Anal.*, **42**, 791 (2010).
- [381] Т.В. Львова, М.С. Дунаевский, М.В. Лебедев, А.Л. Шахмин, И.В. Седова, С.В. Иванов. *ФТП*, **47**, 710 (2013).

- [382] V.A. Solov'ev, I.V. Sedova, T.V. Lvova, M.V. Lebedev, P.A. Dement'ev, A.A. Sitnikova, A.N. Semenov, S.V. Ivanov. *Appl. Surf. Sci.*, **356**, 378 (2015).
- [383] И.В. Седова, Т.В. Львова, В.П. Улин, С.В. Сорокин, А.В. Анкудинов, В.Л. Берковиц, С.В. Иванов, П.С. Копьев. *ФТП*, **36**, 59 (2002).
- [384] Т.В. Львова, И.В. Седова, М.С. Дунаевский, А.Н. Карпенко, В.П. Улин, С.В. Иванов, В.Л. Берковиц. *ФТТ*, **51**, 1055 (2009).
- [385] S. Butera, R.T. Moug, P. Vines, G.S. Buller, K.A. Prior. *Phys. Status Solidi C*, **11**, 1210 (2014).
- [386] S. Kollakowski, C. Lemm, A. Strittmatter, E.H. Böttcher, D. Bimberg. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **10**, 114 (1998).
- [387] K. Kubo, K. Kanai, J. Okabayashi, M. Oshima, H. Ofuchi. *J. Cryst. Growth*, **301-302**, 619 (2007).
- [388] S.T. Gill, J. Damasco, B.E. Janicek, M.S. Durkin, V. Humbert, S. Gazibegovic, D. Car, E.P.A.M. Bakkers, P.Y. Huang, N. Mason. *Nano Lett.*, **18**, 6121 (2018).
- [389] I.E. Cortes-Mestizo, L.I. Espinosa-Vega, J.A. Espinoza-Figueroa, A. Cisneros-de-la-Rosa, E. Eugenio-Lopez, V.H. Mendez-Garsia, E. Briones, J. Briones, L. Zamora-Peredo, R. Droopad, C. Yee-Rendon. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **34**, 02L110 (2016).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Modification of surface atomic and electronic structure of III–V semiconductors at interfaces with electrolyte solutions (a review)**

*M.V. Lebedev*

loffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Recent experimental and theoretical results on modification of the surface atomic and electronic structure of various III–V semiconductors at interfaces with electrolyte solutions are reviewed. The relationship between the chemical and charge transfer processes that proceed at the semiconductor/electrolyte interfaces and accompanying modification of the semiconductor surface atomic and electronic structure is revealed. Advances in the application of electrolyte solutions for modification of semiconductor nanostructures and device performance are discussed.